

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

INTERVENTION D'ANHYDRIDES MIXTES DANS QUELQUES REACTIONS
DE SUBSTITUTION ELECTROPHILE EN SERIE AROMATIQUE
MECANISME DE L'ACYLATION.

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès - Sciences Physique

par

Auguste COMMEYRAS
Maître-Assistant à la Faculté

Soutenue le 20. DEC. 1965

devant la Commission d'Examen.

Jury :	M. M. MOUSSERON	Président
	Mlle G. CAUQUIL	} Assesseurs
	M. A. CASADEVALL	
	Mlle B. TCHOUBAR	

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

INTERVENTION D'ANHYDRIDES MIXTES DANS QUELQUES REACTIONS
DE SUBSTITUTION ELECTROPHILE EN SERIE AROMATIQUE
MECANISME DE L'ACYLATION.

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès - Sciences Physique

par

Auguste COMMEYRAS

Maître-Assistant à la Faculté

Soutenue le

devant la Commission d'Examen.

Jury :

M. M. MOUSSERON

Président

Mlle G. CAUQUIL

M. A. CASADEVALL

Mlle B. TCHOUBAR

} Assesseurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41555624_0018

**FACULTE DES SCIENCES
DE
MONTPELLIER**

DOYEN : B. CHARLES Mathématiques Pures
ASSESSEURS { R. JOUTY Physique
J. FALGUEREITTES Minéralogie

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES :

R. JACQUES J. SOULA
M. CASTERAS G. DENIZOT
E. CARRIERE J. GRANIER
E. TURRIERE

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	M. MOUSSERON	Chimie Organique
	L. EMBERGER	Botanique
	Ch. BOUHET	Physique
	P. MATHIAS	Zoologie & Biologie Générale
	J.P. ROIG	Physique
	P. CHATELAIN	Minéralogie & Cristallographie
Mlle	O. TUZET	Zoologie
Mlle	G. CAUQUIL	Chimie
MM.	G. COUCHET	Mécanique Supérieure
	J. SALVINIEN	Chimie-Physique
Mlle	A.M. VERGNOUX	Physique
MM.	J. AVIAS	Géologie
	P. VIELES	Chimie
	J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U.P.)
	E. KAHANE	Chimie Biologique
	J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
	B. CHARLES	Mathématiques Pures
	J. MOTTE	Biologie Végétale
	R. JOUTY	Physique
	P. DUMONTET	Physique
	R. LEGENDRE	Zoologie
	I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
	A. CASADEVALL	Chimie Organique
	B. PISTOULET	Physique
	Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
	A. POTIER	Chimie Minérale
	R. LAFONT	Physique
	R. JACQUIER	Chimie
	J. FALGUEREITTES	Minéralogie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
MM.	P. CAILLON	Physique
	J. ROUZAUD	Chimie
	Ch. SAUVAGE	Botanique
	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
	A. MARTINEAU	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

MM.	L. EUZET	Zoologie (C.S.U.P.)
	J. REMY	Géologie
Mme	G. VERNET	Biologie Animale
MM.	H. ANDRILLAT	Astronomie
	P. DEMANGEON	Géologie
	A. BONNET	Botanique
	A. SAVELLI	Physique
	C. DELOUPY	Physique
	L. GRAMBAST	Botanique
	J.P. LAFON	Mathématiques
Mme	Ch. DUBOUL -	
	RAZAVET	Géologie (C.S.U.P.)
M.	E. GROUBERT	Physique
Mme	H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	A. STEINER	Psychophysiologie
	G. LAMATY	Chimie
	R. GAUFRES	Chimie
	F. PROUST	Géologie
	A. BASSOMPIERRE	Physique
	R. MARTY	Physiologie Animale
	M. MAURIN	Chimie
	J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U.P.)
	J. PARIS	Biologie Animale (C.S.U.P.)
	N. ROBY	Mathématiques (C.S.U.P.)
	P. MOLINO	Mathématiques (C.S.U.P.)
Mlle	N. PIREYRE	Physiologie Végétale
MM.	L. CECCHI	Physique
	F. DURAND	Chimie (C.S.U.P.)

CHARGES d'ENSEIGNEMENT

MM.	M. LEFRANC	Mathématiques
	A. STURER	Mathématiques
Mlle	A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U.P.)
M.	G. BOUGNOT	Physique

SECRETAIRE PRINCIPAL

M. E. SIAU

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme	M.L.de POUQUES	Botanique (C.S.U.P.)
M.	P. MURAUOR	Géophysique Appliquée
Mme	M. LAFON	Mathématiques
MM.	M. MATTAUER	Géologie
	G. TOURNE	Chimie

A ma Femme

A mes Enfants,

A mes Parents,

A tous les miens.

En témoignage de reconnaissance et de profonde affection.

A Monsieur M. MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Membre Correspondant de l'Institut

A Mademoiselle G. CAUQUIL

Professeur à la Faculté des Sciences

A mon Maître Monsieur A. CASADEVALL

Professeur à la Faculté des Sciences

A Mademoiselle B. TCHOUBAR

Directeur de Recherches

au Centre National de la Recherche Scientifique

Monsieur le Professeur MOUSSERON, par son enseignement moderne imprégné en permanence de l'expérience de la Recherche, m'a donné le désir d'approfondir mes connaissances en Chimie Organique. Je l'en remercie bien sincèrement et je suis très heureux qu'il ait accepté aujourd'hui de présider ce Jury.

Mademoiselle le Professeur CAUQUIL m'a accepté initialement dans un poste d'Assistant dont elle avait la responsabilité, elle a mis à ma disposition l'équipement de son Laboratoire et m'a ainsi donné les moyens matériels de réaliser ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance. Je la remercie également de l'accueil toujours empreint de gentillesse et de compréhension qu'elle ne cesse de me témoigner.

Monsieur le Professeur CASADEVALL m'a proposé le sujet de cette Thèse, il en a suivi et dirigé pas à pas la réalisation en essayant de développer constamment mon initiative personnelle. Au cours de longues discussions il m'a appris à faire le tour d'une question et à lire avec profit la littérature. Je le remercie bien vivement et le prie de trouver ici l'assurance de ma plus profonde gratitude.

Mademoiselle TCHOUBAR, Directeur de Recherches au C.N.R.S., a accepté de lire de façon très approfondie le manuscrit et de me faire part de critiques constructives. Je l'en remercie très sincèrement et je suis très honoré qu'elle ait accepté de participer à ce Jury malgré le dérangement que cela a pu lui occasionner.

Je remercie également Monsieur CORRIU, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Poitiers, qui m'a initié à la technique Raman. Sa collaboration toujours très amicale et constructive et ses connaissances spectrographiques m'ont évité de nombreux errements.

Je ne saurais oublier de remercier tous mes camarades de Laboratoire et particulièrement Madame CASADEVALL et Monsieur MION pour l'aide que j'ai toujours pu trouver auprès d'eux.

C'est grâce à l'amabilité de Monsieur SIAU, Secrétaire Principal, que la reproduction de ce mémoire a pu être menée à bien et rapidement. Je remercie particulièrement Madame REY, à qui incomba la tâche ingrate de dactylographie, des initiatives toujours heureuses qu'elle a prises dans le travail de composition.

INTRODUCTION

L'acylation au niveau d'un atome d'azote, d'oxygène ou de carbone conduit d'une part, à la formation de la liaison carbone-azote (1, 5, 6) et en particulier de la liaison peptidique (2-4), d'autre part, à la formation de deux liaisons importantes de la chimie organique : la liaison carbone-oxygène (1, 5, 6) et la liaison carbone-carbone (1, 5, 6).

Ces réactions classées par P.H. GORE (5), comme apparentées à celles de Friedel et Crafts, ont fait l'objet récemment de deux mises au point de la part de P.F. PRAILL (1) et D.P.N. SATCHELL (6). A la lecture de ces mises au point orientées, beaucoup plus que l'ouvrage de OLAH (5), sur les mécanismes réactionnels, il apparaît que les renseignements obtenus dans ce domaine sont encore très fragmentaires.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés particulièrement au mécanisme de formation de la liaison carbone-carbone, au cours d'une acylation* à partir d'un anhydride d'acide carboxylique, catalysée par un acide protonique fort.

Ce processus est connu depuis longtemps, puisque dès 1881 FRANCHIMONT (7) l'utilisait pour préparer l'acétate de cellulose, en faisant réagir sur la cellulose une solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique.

Les nombreux auteurs qui par la suite se sont intéressés au mécanisme de cette réaction ont utilisé comme anhydride d'acide carboxylique, l'anhydride acétique, et comme catalyseur : soit l'acide sulfurique, soit les acides trifluoracétique ou perchlorique. Ce dernier bien que souvent employé l'a été cependant moins que les deux précédents, en raison du danger d'explosion qu'il présente lorsqu'il est anhydre. L'acide sulfurique par contre a de nombreux avantages, à savoir : son activité importante, la facilité avec laquelle on le manipule, même anhydre, son prix de revient peu élevé. Pour ces raisons il a été le plus utilisé, bien qu'il provoque également d'après H. FRIESE (8) et R. CORRIU (9) une réaction parasite de sulfonation. Cette difficulté peut toutefois être surmontée puisque DOUMANI et CUNEO signalent dans un brevet (10), qu'il suffit pour cela de chauffer pendant quelques minutes, entre 50 et 100°C, la solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique avant d'y introduire le substrat à C-acyler. Nous devons signaler que ce résultat n'a jamais été pris en considération, à tort

* Nous nous sommes limités provisoirement à l'acylation des composés aromatiques.

d'ailleurs comme nous le verrons par la suite, par les auteurs qui se sont intéressés au mécanisme de cette réaction.

Pour les raisons que nous venons d'indiquer, et également à cause du fait que l'acide sulfurique est un acide bien connu (11-23) nous l'avons utilisé dans notre travail.

Il apparaît très rapidement dans la suite de l'exposé, que l'étude du mécanisme de la C-acylation par l'anhydride acétique, catalysée par l'acide sulfurique, nécessite avant toute chose de connaître la nature de l'espèce intermédiaire, véritable agent transporteur du groupement acyle.

Dans la mesure où l'on peut ne pas se contenter d'hypothèses, mais amener des preuves sur la nature de cet agent, il se pose alors le problème de savoir par quel mécanisme celui-ci intervient pour provoquer l'acylation.

L'étude de ces deux points constitue les parties fondamentales de cette thèse.

La première partie, chapitre I à IV, à trait à la mise en évidence de la nature et de la structure du véritable réactif d'acylation, ainsi que de son mode de formation.

La deuxième partie, chapitre V, est consacrée au mécanisme par lequel ce réactif provoque l'acylation des composés aromatiques.

Nous avons exposé nos résultats selon le plan suivant :

- CHAPITRE I — Structure des solutions d'acide sulfurique et d'anhydride acétique.
- CHAPITRE II — Equilibres dans les solutions d'anhydride acétique et d'acide sulfurique.
Mécanisme de formation de ces solutions.
- CHAPITRE III — Processus réactionnel intermédiaire de formation de l'agent d'acylation.
- CHAPITRE IV — Nature et structure de l'agent d'acylation.
- CHAPITRE V — Mécanisme de la C-acylation par les anhydrides mixtes carboxyliques sulfoniques.

CHAPITRE I

STRUCTURE DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE ET D'ANHYDRIDE ACETIQUE

La connaissance de la structure des solutions d'acides protoniques et d'anhydride acétique, est un préalable nécessaire à tout progrès dans l'élucidation du mécanisme de l'acylation acido-catalysée. Aussi ce problème a-t-il été abordé plus ou moins profondément dans de nombreux travaux.

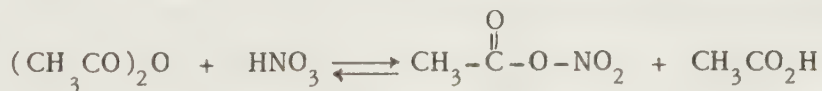
Deux hypothèses, relativement contradictoires, ont été avancées sur la nature des espèces formées par dissolution d'acides protoniques dans l'anhydride acétique.

Dans l'hypothèse la plus ancienne, puisqu'elle a été proposée pour la première fois en 1881 par FRANCHIMONT (7), on admet que la dissolution d'un acide protonique dans l'anhydride acétique conduit à la formation d'un anhydride non symétrique ou mixte,



véritable responsable de l'acylation.

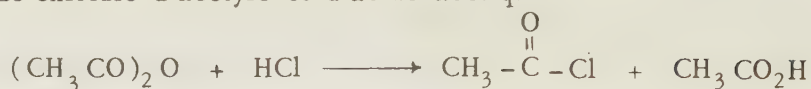
Ce comportement se retrouve effectivement dans de nombreux cas. Par exemple, CHEDIN et ses collaborateurs (24) ont observé, dans les solutions d'acide nitrique et d'anhydride acétique, la présence de l'anhydride mixte nitrique-acétique (nitrate d'acétyle) et d'acide acétique formés dans la réaction :



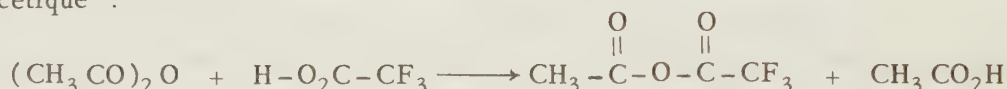
La solution s'enrichit évidemment en ces deux espèces lorsqu'augmente la quantité d'acide nitrique, un maximum étant atteint pour des quantités sensiblement équimoléculaires d'acide nitrique et d'anhydride acétique, la réaction étant pratiquement totale.

Plus récemment CORRIU (9) a montré sans ambiguïté, que la dissolution d'acide chlorhydrique gazeux anhydre dans l'anhydride acétique conduit à la formation quan-

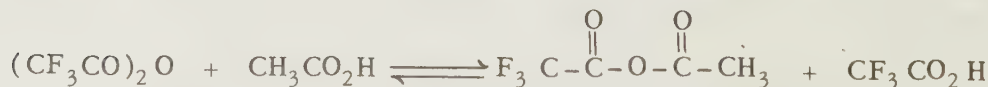
titative de chlorure d'acétyle et d'acide acétique.



Un cas plus intéressant, puisqu'il fait intervenir, contrairement aux exemples précédents, des solutions utilisées fréquemment pour l'acylation, se retrouve avec les solutions d'acide trifluoracétique et d'anhydride acétique étudiées extensivement par BOURNE et collaborateurs (25-31). L'apparition dans ces solutions d'une fréquence IR (non attribuée) à 1072 cm^{-1} , appartenant ni à l'acide trifluoracétique, ni à l'anhydride acétique, les conduit à envisager la formation de l'anhydride non symétrique acétique-trifluoracétique :



Cette hypothèse se trouve considérablement renforcée par les travaux ultérieurs de BONNER et GABB (32). Ils ont montré en effet que la bande IR 1072 cm^{-1} mentionnée plus haut, se retrouve dans les solutions équimoléculaires d'anhydride acétique et d'anhydride trifluoracétique, en même temps que deux autres fréquences à 1780 et 1850 cm^{-1} (attribuées au carbonyle), que l'on peut comparer utilement aux fréquences correspondantes de l'anhydride acétique ($1760-1820\text{ cm}^{-1}$) et de l'anhydride trifluoracétique ($1780-1850\text{ cm}^{-1}$). Si l'on tient encore compte de la séparation par BOURNE et collaborateurs, (30) d'un composé présentant aussi une fréquence IR à 1072 cm^{-1} , auquel la composition, l'hydrolyse et le mode de formation (réaction de l'acide acétique et de l'anhydride trifluoracétique) contribuent à attribuer la structure d'un anhydride non symétrique, il est donc très vraisemblable que la réaction entre acide trifluoracétique et anhydride acétique, conduit au même anhydride non symétrique. Il n'est pas possible d'être aussi formel ici que dans les deux exemples étudiés par CHEDIN et ses collaborateurs, ou par CORRIU ; cependant, on doit en retenir la généralisation que suggèrent ces travaux, quant aux conditions possibles de formation des anhydrides non symétriques ou mixtes.



Nos connaissances sont moins avancées en ce qui concerne les solutions d'acide perchlorique dans l'anhydride acétique, bien que cet acide ait été utilisé fréquemment comme catalyseur d'acétylation (33-39). La formation d'un anhydride mixte acétique-perchlorique a été proposée, sans preuve expérimentale convaincante, par SATCHELL (40) dans la O-acétylation par le système acide perchlorique - anhydride acétique de phénols substitués. Elle a été invoquée aussi par BURTON et PRAILL (41-45) pour interpréter l'action du perchlorate d'argent dans la C-acylation de composés aromatique par des chlorures d'acyle, mais dans ce cas, comme dans le précédent, aucune preuve expérimentale ne vient soutenir l'hypothèse des auteurs. La formation de l'anhydride mixte (perchlorate d'acyle) reste néanmoins une interprétation tout aussi valable que celle que nous examinerons ultérieurement, et qui fait appel à des espèces intermédiaires autres que des anhydrides mixtes.

La formation prédominante d'anhydrides mixtes acétique-sulfurique dans les solutions d'acide sulfurique et d'anhydride acétique a été aussi avancée. Proposée initialement par FRANCHIMONT (7), cette hypothèse a été reprise à la suite des travaux de VAN PESKI (46) et de RUSSEL et CAMERON (47). Elle repose sur des arguments très intéressants, bien qu'insuffisants pour constituer une preuve décisive.

1) - Il ne paraît y avoir a priori aucune raison s'opposant à ce que l'acide sulfurique réagisse avec l'anhydride acétique, d'une manière analogue à l'acide nitrique ou à l'acide chlorydrique selon le schéma général : (9, 50)

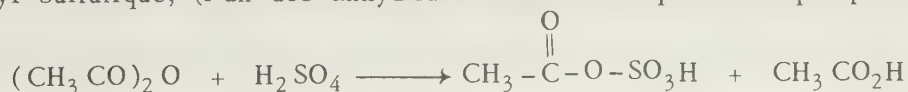


2) - L'addition à 0°C d'acide sulfurique à l'anhydride acétique provoque la disparition de l'anhydride acétique (1 mole par mole de SO_4H_2) (7), et la formation d'une nouvelle espèce séparable du milieu sous forme de sel de sodium cristallisé (46).

3) - Ce sel de sodium se dissout instantanément dans l'eau. L'analyse de la solution aqueuse montre qu'elle renferme de l'acide acétique et des ions sulfate acide en quantités équimoléculaires (46).

4) - L'étude potentiométrique (47) de l'addition d'anhydride acétique à des solutions d'acides protoniques forts dans l'acide acétique, indique dans le cas de l'acide sulfurique la formation d'un acide plus fort que l'acide sulfurique.

Il est certain que ces faits sont correctement interprétés par la formation d'acide acétyl sulfurique, (l'un des anhydrides mixtes acétique-sulfurique possibles) :

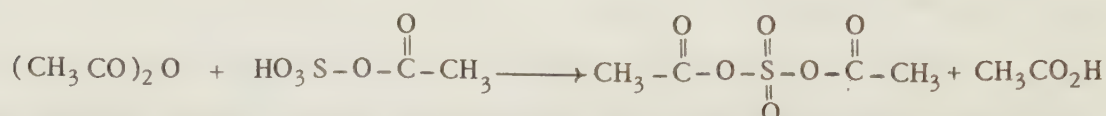


réaction à laquelle il est nécessaire évidemment d'adjoindre :



si l'on veut tenir compte du fait que l'acide acétyl sulfurique est vraisemblablement un acide plus fort que l'acide sulfurique (SO_4H_2 réagit avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ en donnant SO_4H^- et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$ (48)).

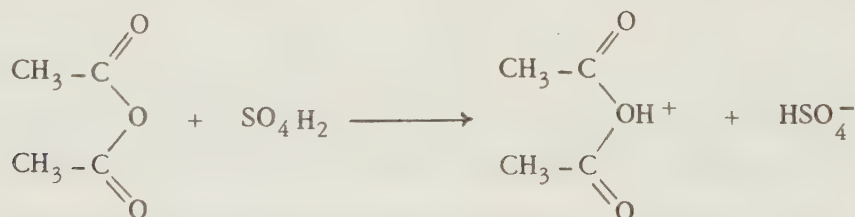
Cette hypothèse a été admise et utilisée ultérieurement par MURRAY et KENYON (49), puis par CORRIU (9), et par SATCHELL (50) sans qu'ils aient pu apporter de nouveaux arguments. Ces deux derniers auteurs ont proposé indépendamment, la possibilité de formation d'un second anhydride mixte :



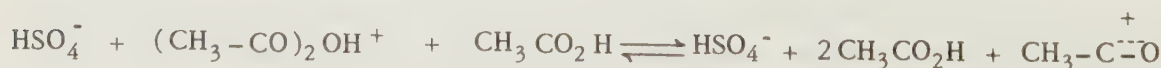
sans toutefois apporter d'autres arguments que l'extention du mode de formation des anhydrides mixtes au système acide acétyl sulfurique - anhydride acétique .

Le deuxième type d'hypothèse a été avancé beaucoup plus récemment par des auteurs de l'école anglaise : MACKENZIE et WINTER (33-34), GILLESPIE (51) INGOLD (52), BURTON et PRAILL (35-37), mais aussi par Mal'KOVA (53) .

Selon cette hypothèse, l'acide protonique ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_4$) se bornerait à céder un proton à l'anhydride acétique et donnerait d'une façon exclusive l'ion anhydridium acétique .



Cet ion pourrait, dans certaines conditions, donner naissance réversiblement à l'ion acétylium et à l'acide acétique .



Un des arguments amené par Mal'KOVA en faveur de ceci consiste surtout à rejeter l'existence de l'acide acétyl sulfurique dans ces solutions. L'auteur étudie d'une façon comparative la viscosité, l'indice de réfraction et la densité des solutions acide nitrique, anhydride acétique et des solutions acide sulfurique, anhydride acétique. Il

constate que les courbes obtenues sont très différentes pour ces deux types de solutions, et conclut qu'il n'y a pas d'analogie entre les solutions acide sulfurique anhydride acétique et les solutions acide nitrique anhydride acétique, dans lesquelles la formation du nitrate d'acétyl ne fait aucun doute .

Il est évident en effet, du moins en ce qui concerne les mesures viscosimétriques, densitométriques et réfractométriques, que ces deux types de solutions ne sont pas semblables. Toutefois, ceci ne peut pas constituer comme le propose Mal'KOVA, une preuve significative et positive de l'existence de l'ion anhydridium acétique dans les solutions acide sulfurique anhydride acétique ; pas plus d'ailleurs qu'une preuve en faveur de la non existence de l'acide acétyl sulfurique dans ces solutions .

Par ailleurs, MACKENZIE et WINTER ont proposé l'existence des ions acétylium et anhydridium acétique, comme une interprétation possible de l' "hyperacidité " observée par RUSSEL et CAMERON et que ces derniers ont attribuée à la formation d'acide acétyl sulfurique. Quant à BURTON et PRAILL, ils ont admis purement et simplement l'hypothèse de MACKENZIE et WINTER et ont tenté d'expliquer certaines particularités observées dans l'acétylation de l'anisol, par le système anhydride acétique acide perchlorique. Par exemple, dans le mélange réactionnel ClO_4H aqueux concentré à 72% (0,05 mole), $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (0,1 mole), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0,1 mole), anisol (0,1 mole), l'acétylation de l'anisol dépend de l'ordre d'introduction des constituants. Si l'anisol est ajouté au mélange acide perchlorique - anhydride acétique, il n'y a pas d'acétylation, la quantité d'anhydride acétique étant insuffisante pour réagir avec toute l'eau apportée par l'acide perchlorique. Par contre, lorsque l'acide perchlorique est ajouté au mélange anisol anhydride acétique, on isole 0,012 mole de p-méthoxyacétophénone .

Selon BURTON et PRAILL (35) en raison de la teneur en eau de cette solution, la concentration en ion acétylium est jugée négligeable. La réaction d'acétylation interviendrait alors par l'intermédiaire de l'ion anhydridium acétique qui se trouverait en présence : soit d'un seul nucléophile (l'eau), sur lequel il réagirait rapidement, soit de deux nucléophiles (l'eau et l'anisol) sur lesquels il réagirait de façon concurrente .

Nous ne pensons pas, contrairement à BURTON et PRAILL (35), que ces résultats apportent des arguments supplémentaires en faveur des ions envisagés. On pourrait concevoir en effet, une interprétation tout aussi raisonnable, dans laquelle un anhydride mixte jouerait le même rôle que l'ion anhydridium acétique .

En ce qui concerne les arguments apportés par GILLESPIE (51) en faveur de l'existence de l'ion acétylium dans les solutions d'acide sulfurique et d'anhydride acétique, ils proviennent essentiellement de mesures cryométriques effectuées dans l'acide sulfurique. (Les compositions de ces solutions ne correspondent absolument pas aux

compositions des solutions provoquant l'acétylation).

L'abaissement cryométrique obtenu par GILLESPIE se traduit par un facteur de VAN'T HOFF $i = 4$. L'auteur interprète ceci par la réaction suivante :



dans laquelle on note la formation quantitative de l'ion acétylium.

On a pu montrer ultérieurement que l'argumentation de GILLESPIE, reprise d'ailleurs par INGOLD (52) et étendue par celui-ci aux solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique (anhydride acétique solvant, c'est-à-dire aux solutions capables de provoquer l'acétylation), repose sur des bases discutables.

En effet, sur la base de mesures conductimétriques, il n'est pas possible d'admettre, ainsi que l'a précisé LEISTEN (54), la formation dans les solutions étudiées par GILLESPIE, de deux ions sulfate acide. (La conductivité de SO_4H^- dans l'acide sulfurique peut être comparée à celle d'un ion hydroxyle en solution aqueuse. Dans les deux cas la valeur de la conductivité est très grande pour les mêmes raisons).

Ceci amène LEISTEN à envisager l'existence possible de l'acide acétyl sulfurique dans ces solutions, et la formation non quantitative de l'ion acétylium. Par la suite, CASADEVALL, CAUQUIL et CORRIU (55) ont montré que la structure des solutions contenant, pour une mole d'acide sulfurique, une quantité d'anhydride acétique inférieure ou égale à 0,33 mole est représentée par la superposition des réactions suivantes :



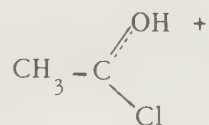
Dans la solution formée par 0,33 mole d'anhydride acétique et 1 mole d'acide sulfurique, celui-ci a pratiquement disparu. On le retrouve sous la forme des ions sulfate acide en faible quantité et pyrosulfate neutre en quantité importante. Lorsque la concentration en anhydride acétique décroît, c'est-à-dire, lorsqu'on se rapproche des solutions de concentration étudiées par GILLESPIE, la concentration en ion pyrosulfate neutre diminue et l'on peut expliquer alors la valeur $i = 4$ du facteur de VAN'T HOFF obtenue par GILLESPIE. Dans tous les cas, l'anhydride acétique se retrouve quantitativement sous la forme d'ion acidium acétique.

Cette détermination réalisée spectrographiquement (spectrographie Raman) ne présente aucune ambiguïté étant donné que le spectre de chacune de ces espèces était

déjà connu. En effet, d'une part CHEDIN (22) et par la suite MILLEN (19) et WALRAFEN (23) ont déterminé les spectres des acides sulfurique et pyrosulfurique et ceux de leurs ions (SO_4^{--} ; HSO_4^- ; HS_2O_7^- ; $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$). Quant au spectre Raman de l'ion acidium acétique il a été déterminé par CASADEVALL, CAUQUIL et CORRIU (48), dans les solutions d'acide acétique et d'acide sulfurique ou méthane sulfonique et a été également relevé par GILLESPIE et ROBINSON (56) dans des solutions identiques.

En aucun cas, contrairement à ce qui avait été admis jusqu'alors, il n'a été possible de déceler la présence dans les spectres Raman de ces solutions de l'acide acétyl sulfurique ou de l'ion acétylium. Dans le cas où cet ion (CH_3CO^+) aurait été présent avec une concentration supérieure à 3 ou 4%, il aurait été possible de le mettre en évidence par effet Raman. En effet, son spectre de vibration a été déterminé dans les solutions d'halogénure d'acétyle et d'halogénure de bore, d'aluminium, de gallium, d'antimoine, par SUSZ (57), COOK (58), OLAH (59,60), et possède une bande d'absorption très intense dans la région comprise entre 2200 et 2300 cm^{-1} . Or, dans les spectres étudiés par CASADEVALL, CAUQUIL et CORRIU, aucune bande d'absorption ne peut laisser présumer son existence, contrairement aux hypothèses de GILLESPIE (51).

La non existence de cet ion dans ces solutions a été confirmée par le fait qu'elles ne sont pas capables de provoquer l'acétylation de l'anisol. CORRIU (9) a noté à ce sujet que pour provoquer cette réaction l'anhydride acétique doit être en excès par rapport à l'acide sulfurique. Il a ainsi démontré, premièrement, qu'il n'est pas possible de considérer, comme le pensait INGOLD (52), que la structure des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique est identique à la structure des solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique et deuxièmement, que l'ion acidium acétique n'est pas un agent de C-acétylation comme on aurait pu le penser en le comparant au chlorure d'acétyl oxonium de structure voisine :



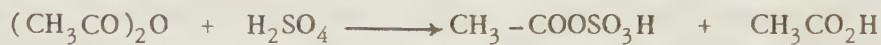
et qui est un bon agent de C-acétylation (61).

En conclusion il ne paraît pas possible d'étendre aux solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique, (anhydride acétique solvant), les résultats obtenus sur la structure des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique (acide sulfurique solvant), car la première de ces solutions acétyle et l'autre n'est pas capable de pro-

voquer l'acétylation. Il devient nécessaire d'étudier directement la structure des solutions dans lesquelles l'anhydride acétique est le solvant si l'on veut avancer dans la compréhension du mécanisme de l'acétylation. De plus, il ne nous sera pas possible d'avancer dans ce domaine tant que l'on ne connaîtra pas la nature de l'espèce qui dans ces solutions transporte un groupement acétyle, plus électrophile que celui de l'anhydride acétique lui-même.

L'analyse des résultats obtenus jusqu'à présent nous amène à considérer avec beaucoup plus d'attention, la possibilité de formation d'anhydride mixte ou non symétrique, plutôt que la formation d'ion acylium comme entité présente en grosse quantité*.

Dans le cas particulier de l'acide sulfurique, on peut donc envisager que celui-ci soit susceptible de réagir sur l'anhydride acétique d'une façon analogue à l'acide trifluoracétique. (cf. p. 4).



Afin de savoir si cette hypothèse est correcte, il sera donc nécessaire tout d'abord de déceler la présence de l'acide acétyl sulfurique ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$) dans les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique, mais également de connaître s'il est possible d'obtenir ce même acide par action de l'anhydride sulfurique sur l'acide acétique.

L'une des meilleures façon de connaître une espèce étant de déterminer son spectre de vibration, nous avons étudié, dans ce premier chapitre, les spectres Raman des solutions d'acide sulfurique et d'anhydride acétique pour toute la gamme des concentrations.

Ce travail n'a pu être réalisé qu'après avoir surmonté les difficultés (voir partie expérimentale) qui n'avaient pas permis à CASADEVALL, CAUQUIL et CORRIU d'étudier les spectres Raman des solutions contenant plus de 0,33 mole d'anhydride acétique pour 1 mole d'acide sulfurique.

* La formation d'anhydride mixte ou non symétrique n'exclut pas, à priori, l'intervention de l'ion acylium dans l'acte réactionnel. Dans ce cas, le rôle de l'anhydride mixte serait simplement de contribuer à la formation plus facile de cet ion.

I) — Spectres Raman des solutions d'acide sulfurique et d'anhydride acétique.

Les spectres Raman des solutions contenant respectivement 0,3 — 0,5 — 0,7 — 0,9 — 1 — 1,5 — 2 — 4 — 10 et 15 moles d'anhydride acétique pour 1 mole d'acide sulfurique ont été obtenus. Les plus significatifs d'entre eux sont reproduits dans les tableaux I et II, de même que les spectres de l'anhydride acétique pur, et de l'acide sulfurique à 98,3 % , qui est l'acide utilisé pour réaliser ces solutions .

— DESCRIPTION DES SPECTRES :

1^o) Le spectre de la solution contenant 0,3 mole d'anhydride acétique pour 1 mole d'acide sulfurique (tableau 1) a été décrit par CASADEVALL, CAUQUIL et CORRIU (55).

Dans ce spectre on note les raies caractéristiques de l'ion pyrosulfate neutre ($325 - 736 - 1092 \text{ cm}^{-1}$), avec une intensité très importante par rapport à celles de l'acide sulfurique moléculaire ($395 - 428 - 565 - 1160$). Ces raies sont légèrement déplacées par rapport à celles de l'acide sulfurique anhydre. L'ion sulfate acide est caractérisé par un épaulement à 1050 cm^{-1} de la raie à 1092 cm^{-1} , associé aux raies de l'acide sulfurique moléculaire. Par contre, on ne trouve pas dans ce spectre, de même que dans aucun de ceux étudiés par CASADEVALL, CAUQUIL et CORRIU la raie à 1083 cm^{-1} qui, associée à celles à $325 - 736 \text{ cm}^{-1}$, caractérisent l'ion pyrosulfate acide. Cette raie est certainement masquée par celle très intense à 1092 cm^{-1} de l'ion pyrosulfate neutre. Quant à l'ion acidium acétique (48), il est défini dans ce spectre par les raies à 465 cm^{-1} , 619 cm^{-1} et $1376 \text{ cm}^{-1} - 1425 \text{ cm}^{-1}$ et essentiellement par le fait que l'intensité de la raie à 1376 cm^{-1} est plus importante que celle de la raie à 1425 cm^{-1} . Ces deux raies à 1376 et 1425 cm^{-1} sont en effet caractéristiques du mouvement de déformation d'un groupement méthyle et dans ces conditions l'intensité de la raie à 1425 cm^{-1} est trois fois plus importante que celle à 1376 cm^{-1} . Toutefois, dans le spectre de l'ion acidium acétique il existe également une raie à 1376 cm^{-1} caractéristique du mouvement d'allongement symétrique de la liaison C-OH. Cette raie superposée à la précédente explique l'inversion du rapport d'intensité .

2^o) Dans le spectre de la solution contenant 0,5 mole d'anhydride acétique , pour 1 mole d'acide sulfurique (tableau 1), on note par rapport au spectre précédent la disparition des raies caractéristiques de l'acide sulfurique moléculaire ($395 - 428 - 565 - 1160 \text{ cm}^{-1}$). Les raies caractéristiques de l'ion pyrosulfate neutre sont conservées ($325 - 734 - 1090 \text{ cm}^{-1}$) de même que celles de l'ion acidium acétique ($462 - 619 - 1376 - 1425 \text{ cm}^{-1}$). Mais on note en plus la formation de raies nouvelles n'appartenant à aucune espèce définie jusqu'à présent et qui sont par ordre de fréquences

croissantes : un épaulement à 340 cm^{-1} de la raie à 325 cm^{-1} , une raie à 552 cm^{-1} , à 660 cm^{-1} faible et diffuse, un élargissement vers les grandes longueurs d'ondes de la raie à 735 cm^{-1} , un épaulement très marqué à 1050 cm^{-1} de la raie à 1090 cm^{-1} , et une raie faible et diffuse à 1220 cm^{-1} . L'épaulement à 1050 cm^{-1} a été attribué précédemment à l'ion sulfate acide. On ne peut faire ici la même attribution, étant donné l'absence des autres raies du spectre de l'ion sulfate acide.

3°) Dans le spectre de la solution réalisée à partir de 0,7 mole d'anhydride acétique et 1 mole d'acide sulfurique (tableau 1), on note essentiellement par rapport au précédent, un affaiblissement de l'intensité des raies de l'ion pyrosulfate neutre ($325 - 735 - 1090\text{ cm}^{-1}$), par rapport à l'intensité de celles qui se développent ($340 - 547 - 660 - 764 - 1050 - 1215\text{ cm}^{-1}$). Cette variation d'intensité est très nette pour les couples à $325 - 340\text{ cm}^{-1}$ et à $1050 - 1090\text{ cm}^{-1}$. La raie à 552 cm^{-1} du spectre précédent s'est déplacée à 547 cm^{-1} . Nous verrons dans les spectres suivants qu'il n'y a pas de déplacement supplémentaire. En fait, nous pensons que ce déplacement n'est qu'apparent et que dans le spectre précédent le sommet à 552 cm^{-1} est dû à la superposition de la raie à 565 cm^{-1} très intense de l'acide sulfurique, dont la concentration est alors très faible et celle à 547 cm^{-1} de l'espèce nouvelle dont la concentration augmente.

4°) Le spectre de la solution contenant 0,9 mole d'anhydride acétique, pour 1 mole d'acide sulfurique (tableau 1), confirme l'évolution de la structure de la solution, c'est-à-dire, l'accroissement de la concentration d'une espèce nouvelle et la disparition progressive de l'ion pyrosulfate neutre, qui n'est plus caractérisé que par les épaulements à 325 cm^{-1} de la raie à 340 cm^{-1} , à 735 cm^{-1} de la raie à 764 cm^{-1} et à 1090 cm^{-1} de la raie à 1050 cm^{-1} . On trouve toujours dans ces solutions l'ion acidium acétique.

5°) Dans la solution équimoléculaire, l'ion pyrosulfate neutre a totalement disparu. Le spectre de cette solution (tableau II) est formé uniquement par les raies caractéristiques de l'ion acidium acétique et par une série de raies à ($341 - 398 - 547 - 660 - 764 - 860 - 1050 - 1220 - 1320 - 1806\text{ cm}^{-1}$), que l'on ne peut attribuer ni à l'anhydride acétique, ni aux acides sulfurique, ou pyrosulfurique, ou à leurs ions.

6°) Enfin dans le spectre des solutions contenant un excès d'anhydride acétique par rapport à l'acide sulfurique, (dans le tableau II nous donnons le spectre de la solution formée en mélangeant 2 moles d'anhydride acétique, pour 1 mole d'acide sulfurique), on retrouve sans aucune modification toutes les raies caractérisant la solution équimoléculaire anhydride acétique - acide sulfurique, mais on note en plus les raies caractéristiques de l'anhydride acétique qui se trouve en excès dans le milieu. L'intensité de ces raies croît au fur et à mesure que l'on considère les spectres des solu-

TABLEAU I

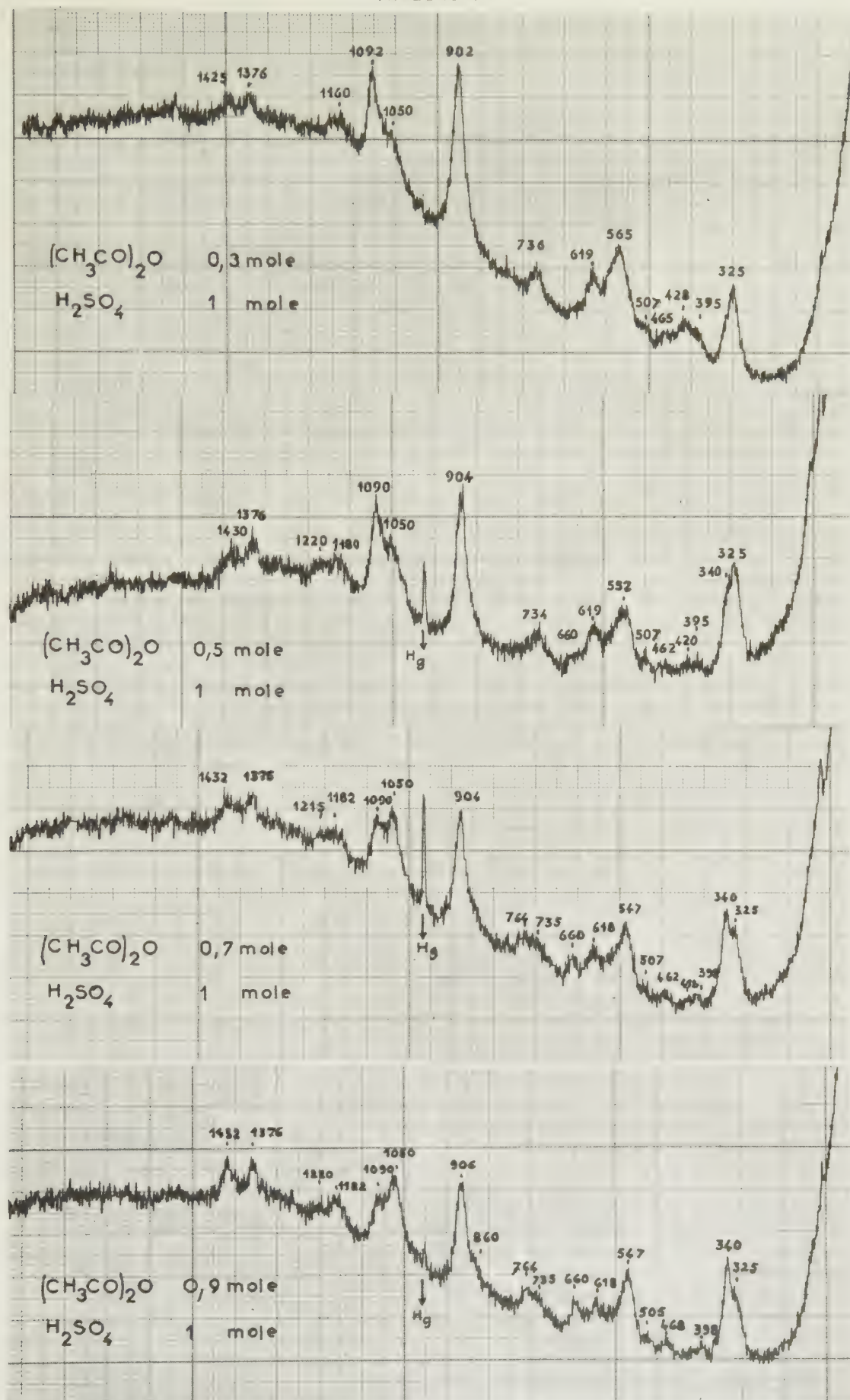
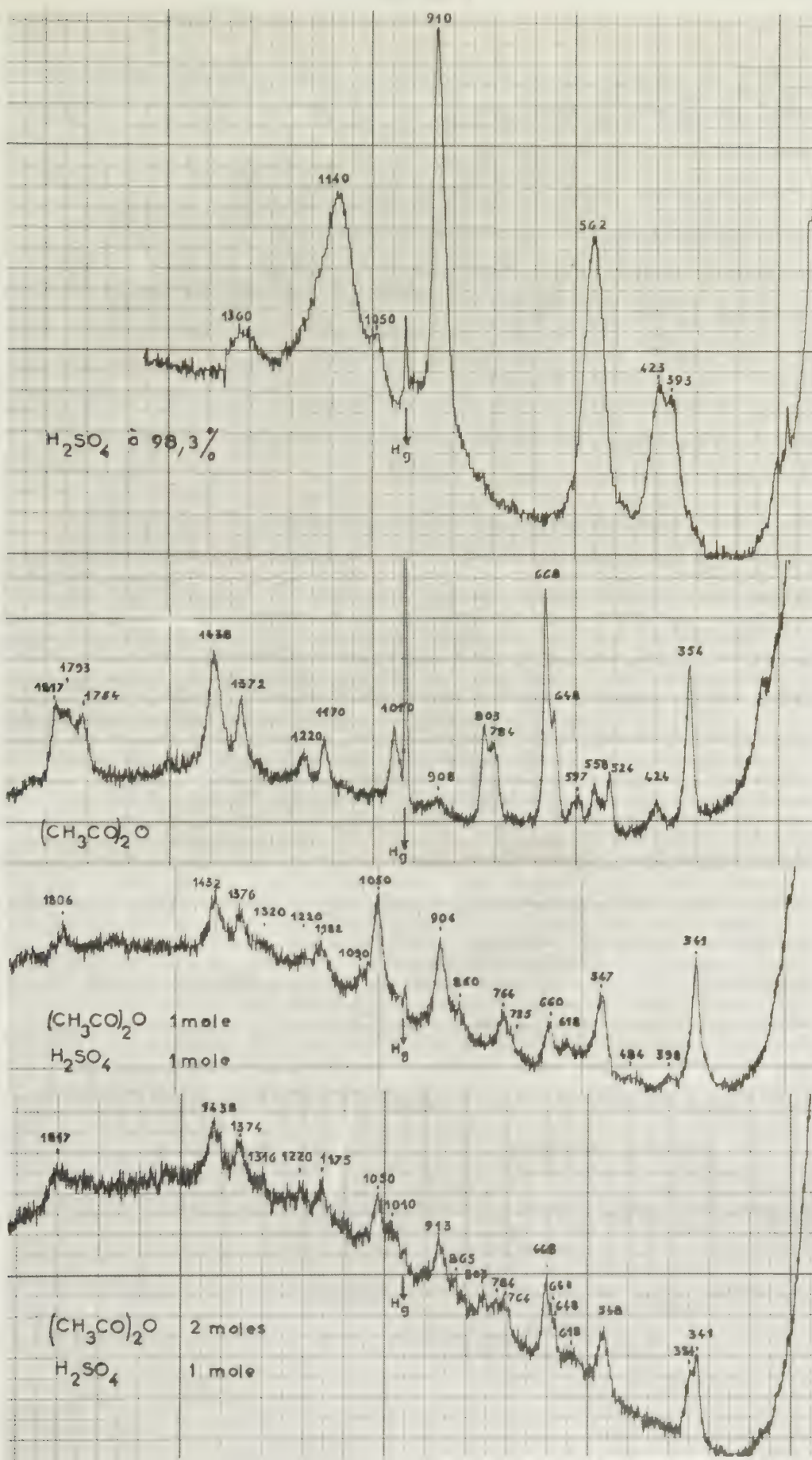


TABLEAU II



tions de concentration plus élevée en anhydride acétique. Aucune autre modification n'est apparue dans ces derniers spectres par rapport à celui du mélange équimoléculaire.

— ANALYSE DES RESULTATS.

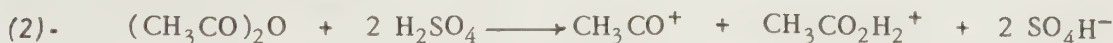
1°) Nous considérerons tout d'abord le cas du mélange équimoléculaire anhydride acétique — acide sulfurique et celui des solutions contenant un excès d'anhydride acétique par rapport à l'acide sulfurique. L'étude des spectres de ces solutions montre qu'il y a réaction totale entre 1 mole d'anhydride acétique et 1 mole d'acide sulfurique, (la structure des deux composés est rompue). L'addition d'anhydride acétique à ce milieu ne provoque aucune réaction supplémentaire. La quantité d'anhydride acétique supérieure à 1 mole jouant simplement le rôle d'un solvant par rapport aux produits formés dans la réaction, entre 1 mole d'acide sulfurique et 1 mole d'anhydride acétique.

Il apparaît par conséquent et ceci est la première conclusion à laquelle nous sommes parvenus, que la structure des solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique est différente de la structure des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique, étudiées par CASADEVALL, CAUQUIL et CORRIU (55). Il est probable que la différence de structure entre ces deux types de solutions est en relation directe avec leur différence de comportement vis-à-vis de l'acétylation de l'anisol. Nous rappellerons en effet, que seules les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique sont capables de provoquer cette réaction. Par conséquent, la nature des espèces formées au cours de la réaction entre 1 mole d'anhydride acétique et 1 mole d'acide sulfurique pose le problème le plus immédiat. A ce propos, nous avons vu que les hypothèses suivantes ont été proposées :

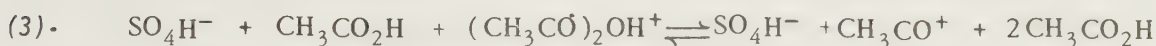
par Mal'KOVA : (53)



par GILLESPIE et INGOLD : (51-52)



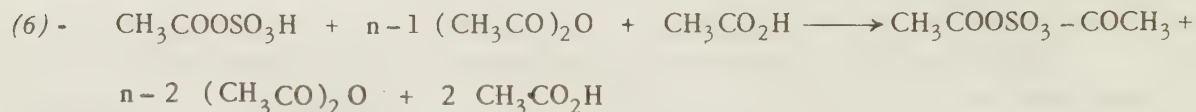
par MACKENZIE et WINTER (33-34) ainsi que BURTON et PRAILL (35).



par FRANCHIMONT (7) , VAN PESKI (46) , RUSSEL et CAMERON (47).



par CORRIU (9), ainsi que SATCHELL (50).



Nos résultats spectraux sont en contradiction avec les hypothèses représentées par les équations 1 – 2 – 3 pour plusieurs raisons :

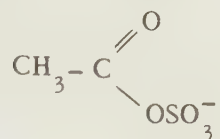
Selon ces hypothèses on devrait trouver dans le spectre de la solution équimoléculaire anhydride acétique - acide sulfurique, les raies caractéristiques des ions sulfate acide, anhydridium acétique et acétylium. Or, nous avons noté dans ce spectre la disparition de toutes les raies caractéristiques des acides sulfurique, pyrosulfurique et de leurs ions et à fortiori de l'ion sulfate acide, de même que la disparition de toutes les raies caractéristiques de l'anhydride acétique. De plus, si l'ion acétylium existait dans ces solutions on aurait pu déterminer sa présence spectralement. En effet, le spectre de vibration de cet ion a été déterminé dans les solutions d'halogénures d'acétyle et d'halogénure métallique et présente une bande d'absorption très intense dans la région $2200 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ (57-60). Or, dans les spectres des solutions étudiées on ne note aucune raie avec une fréquence supérieure à 1817 cm^{-1} ; cette raie se trouve dans les spectres des solutions contenant un excès d'anhydride acétique par rapport à l'acide sulfurique et correspond à la vibration caractéristique des groupements carbonyles de l'anhydride acétique .

Nos résultats sont également en contradiction avec l'hypothèse représentée par les équations (5) et (6) étant donné que même un léger excès d'anhydride acétique par rapport à l'acide sulfurique se retrouve non affecté dans cette solution. Par contre, ils ne sont pas en contradiction avec l'hypothèse la plus ancienne d'ailleurs, représentée par la réaction (4) et selon laquelle les deux constituants réagissent quantitativement. Afin de se faire une opinion plus précise sur la nature des produits formés au cours de cette réaction, nous avons étudié en détail dans le paragraphe suivant, les spectres des solutions de plus en plus concentrées en anhydride acétique, depuis la solution dont la structure est connue $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \text{ } 0,3 \text{ mole} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1 \text{ mole}$ jusqu'à la solution équimoléculaire dont la structure est inconnue .

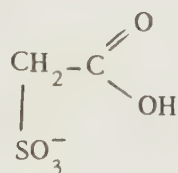
2°) Dans aucun de ces spectres nous n'avons trouvé de raies caractéristiques de l'anhydride acétique .

La conclusion qui s'impose est donc que cette espèce a réagi équimoléculairement avec l'acide sulfurique .

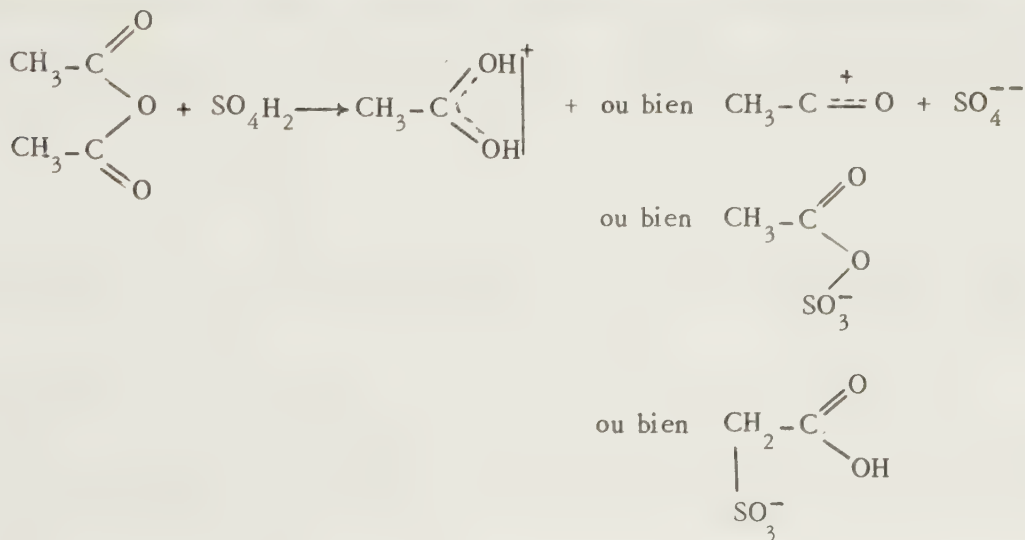
Le spectre de la solution contenant 0,5 mole d'anhydride acétique et 1 mole d'acide sulfurique est formé essentiellement par les raies de l'ion acidium acétique et de l'ion pyrosulfate neutre. En effet, les raies de l'espèce nouvelle qui se développent à partir de cette concentration en anhydride acétique sont très faibles. On peut donc écrire, avec une bonne approximation, que cette solution contient 1 mole d'ion acidium acétique. Lorsqu'on passe de cette solution à la solution équimoléculaire, les raies de l'ion acidium acétique conservent leur intensité ; par conséquent, on peut conclure que dans la réaction entre 1 mole d'anhydride acétique et 1 mole d'acide sulfurique, il se forme 1 mole d'ion acidium acétique. Nous apporterons par la suite une confirmation à ce résultat. Donc, si l'on fait le bilan de cette réaction, les seules autres espèces susceptibles d'exister dans ce milieu sont : soit les ions acétylium (CH_3CO^+) et sulfate neutre (SO_4^{--}) ; soit une espèce provenant de la réaction entre ces deux ions, c'est-à-dire, les ions : acétyl sulfate.



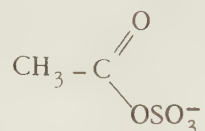
ou carboxyméthane sulfonate,



ces deux espèces ne peuvent être que dans l'état ionisé en accord avec le bilan réactionnel.



Or, dans le spectre de la solution équimoléculaire, nous avons noté l'absence de toutes les raies caractéristiques des acides sulfurique et pyrosulfurique, ainsi que celles des ions qui en dérivent ($S_2O_7^{--}$, $S_2O_7H^-$, SO_4H^- , SO_4^{--}), de même que l'absence de raies dans la région $2200 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ que l'on aurait pu attribuer à l'ion acétylium. Par conséquent, on ne peut pas considérer la première hypothèse comme valable. Des deux autres possibilités, l'ion carboxyméthane sulfonate est éliminé facilement. En effet, nous avons été amenés au cours de notre travail (IIIème chapitre) à synthétiser l'acide carboxyméthane sulfonique et à étudier le spectre de vibration de l'ion carboxyméthane sulfonate, celui-ci est totalement différent de celui observé dans le cas présent. Il reste donc comme seule possibilité, la formation de l'ion acétyl sulfate :



Des preuves supplémentaires en faveur de ce résultat vont être apportées dans les paragraphes 3 et 4.

Nous montrerons tout d'abord que l'espèce formée dans ces solutions possède un groupement CH_3 et ensuite que son spectre de vibration est compatible avec la structure envisagée.

3°) Pour confirmer la présence d'un groupement CH_3 dans la molécule formée dans ces solutions, nous avons été amenés à étudier l'intensité des raies à 1380 et 1440 cm^{-1} .

De nombreuses études quantitatives sur l'intensité des raies Raman de mélanges binaires et ternaires ont été faites ces dernières années. En reprenant un certain nombre de ces mesures, G. MICHEL (62-63) a confirmé l'hypothèse fondamentale selon laquelle, l'intensité diffusée est proportionnelle au nombre de molécules diffusantes :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

n_1 et n_2 correspondent au nombre de moles diffusant les intensités I_1 et I_2 dans un mélange binaire.

Le groupement CH_3 possède deux raies à 1380 et 1440 cm^{-1} correspondant aux vibrations symétriques et dégénérées de déformation de la liaison C-H. En appliquant la relation précédente à l'intensité de ces deux raies, dans le cas de produits purs, tel que l'acide acétique ou l'anhydride acétique, qui pour les deux fréquences con-

sidérées ont le même nombre d'entités diffusantes, on trouve :

$$\left(\frac{I_{1440}}{I_{1380}} \right)_{\text{CH}_3} = \frac{K \cdot n_1}{K' \cdot n_1} = 3$$

or dans le cas de l'ion acidium acétique la valeur de ce rapport est égale à 0,60.

$$\frac{I_{1440}}{I_{1380}} = 0,60$$

Ceci s'explique facilement, car à 1380 cm^{-1} il existe une raie caractéristique de la vibration d'allongement de la liaison C-OH, superposée à la raie caractéristique de la vibration de déformation de la liaison C-H. Au point de vue entité diffusante, l'ion acidium acétique a donc une valeur égale à $(K n_1)$ dans la région 1440 cm^{-1} , et à $(K' n_1 + K'' n_1)$ dans la région 1380 cm^{-1} . K et K' étant les coefficients de diffusion du groupement CH_3 , K'' celui du groupement C-OH.

Dans les spectres de solutions d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, si l'espèce qui se forme en plus de l'ion acidium acétique n'a pas de groupement CH_3 , le rapport I_{1440}/I_{1380} devra rester égal à 0,6, puisque ces deux raies seront dues uniquement à la présence de l'ion acidium acétique caractérisé par :

$$\frac{I_{1440}}{I_{1380}} = \frac{K n_1}{K' n_1 + K'' n_1}$$

cependant, si l'espèce qui se forme dans ces solutions possède un groupement CH_3 , on devra observer une modification de ce rapport d'intensité, car au rapport précédent s'ajoutera :

$$\frac{I_{1440}}{I_{1380}} = \frac{K n_2}{K' n_2}$$

caractéristique du groupement CH_3 , et diminuera ainsi l'influence de la diffusion $K'' n_1$ due à la liaison C-OH.

$$\frac{I_{1440}}{I_{1380}} = \frac{K n_1}{K' n_1 + K'' n_1} + \frac{K n_2}{K' n_2}$$

Effectivement on observe dans les spectres des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique, que I_{1440}/I_{1380} croît de 0,75 à 0,95 et 2 lorsque la concentration en anhydride acétique passe de 0,5 à 0,7 et 1 mole, pour 1 mole d'acide sulfurique. La valeur de ce rapport croît en même temps que les raies de l'espèce nouvelle se développent dans ces solutions. Ceci prouve donc que cette espèce possède un groupement CH_3 et par conséquent, amène un argument supplémentaire en faveur de l'ion acétyl sulfate.

Une deuxième conclusion peut être tirée de l'étude de ce rapport d'intensité. En effet, puisque l'intensité de la raie $\text{C}-\text{OH}$ est stable à partir de la solution contenant 0,5 mole d'anhydride acétique, dans 1 mole d'acide sulfurique, on peut écrire que la concentration en ion acidium acétique reste constante depuis cette solution, jusqu'à la solution équimoléculaire anhydride acétique - acide sulfurique et par conséquent, que cette dernière solution contient 1 mole d'ion acidium acétique, ainsi que nous l'avons signalé précédemment.

Finalement, les raies Raman de l'espèce formée dans ces solutions sont les suivantes : 341 - 398 - 547 - 660 - 764 - 860 - 906 - 1050 - 1220 - 1313 - 1380 - 1440 - 1806 - 2950 - 3020 cm^{-1} .

Nous avons ajouté aux raies précédentes, celle à 906 cm^{-1} à cause de son intensité qui reste constante dans tous les spectres envisagés. Elle appartient donc à chacune des espèces présentes dans ces solutions.

4°) Ce spectre de vibration est parfaitement compatible avec la structure de l'ion acétyl sulfate. On retrouve évidemment les raies caractéristiques du groupement CH_3 :

- 2950 - 3020 cm^{-1} vibrations symétriques et dégénérées d'allongement de la liaison $\text{C}-\text{H}$.

- 1380 - 1440 cm^{-1} vibrations symétriques et dégénérées de déformation de la liaison $\text{C}-\text{H}$.

- La raie à 1806 cm^{-1} est attribuable de toute évidence à la vibration d'allongement de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Notons que cette vibration se trouve dans le même domaine que celle du chlorure d'acétyle (1810 cm^{-1}), fluorure d'acétyle (1799-1840 cm^{-1}), bromure d'acétyle (1812 cm^{-1}), nitrate d'acétyle (1840 cm^{-1}), alors qu'elle se situe à des fréquences plus basses pour l'acide carboxyméthane sulfonique (1732 cm^{-1}), et l'acide acétique (1672 cm^{-1}). Ceci peut être attribué à l'effet inductif des groupements F , Cl , Br , NO_3 et en particulier SO_4 , liés directement au carbonyle comme c'est le cas dans l'ion acétyl sulfate.

GERDING et MAARSEN (64), ainsi que SIMON et KRIEGSMANN (65) ont montré en étudiant l'acide méthane sulfonique et l'ion méthane sulfonate, que le groupement SO_3^- possède une vibration symétrique du squelette dans la région $340 - 390 \text{ cm}^{-1}$, et une vibration antisymétrique dans la région $510 - 560 \text{ cm}^{-1}$. Nous retrouvons effectivement ces deux raies intenses à 341 et 547 cm^{-1} et de même une raie d'intensité moyenne à 764 cm^{-1} , que HOULTON et TARTAR (66) ont attribuées dans le spectre de l'acide méthane sulfonique, à la vibration de la liaison $\text{C} - \text{S}$.

GERDING et MAARSEN (64) ont montré également que lorsqu'on passe du spectre de l'acide méthane sulfonique à celui de l'ion méthane sulfonate, il apparaît deux raies à 1050 et 1225 cm^{-1} caractéristiques respectivement du mouvement symétrique et antisymétrique des liaisons $\text{S} - \text{O}$ de l'ion méthane sulfonate. Ces deux raies et particulièrement celle à 1050 cm^{-1} très intense, polarisée, se retrouvent chaque fois qu'un acide sulfonique passe à l'état d'ion sulfonate (benzène sulfonate, toluène sulfonate, éthane sulfonate, sulfate acide).

La présence dans le spectre étudié, des raies à 1050 et 1220 cm^{-1} confirme donc bien que l'espèce formée est un acide sulfonique à l'état ionisé.

L'attribution complète de toutes les raies de ce spectre n'a pas pu être faite en raison de sa complexité. Néanmoins, nous pensons avoir précisé davantage l'existence de l'ion acétyl sulfate dont le spectre de vibration se présente par conséquent de la façon suivante :

341	398	547	660	764	860	906	1050
δSO_3		δSO_3		$\nu \text{C} - \text{O}$		$\nu \text{C} - \text{C}$	νSO_3 sym.
1220		1313		1380 - 1440		1806	2950 - 3020
δCH_3				δCH_3		$\nu \text{C} = \text{O}$	νCH_3
ant. sym.							

5°) Une dernière preuve en faveur de l'existence de l'ion acétyl sulfate a été fournie par une étude des solutions d'anhydride sulfurique dans l'acide acétique.

Il a été suggéré précédemment (cf. p.10), que l'action de l'anhydride sulfurique sur l'acide acétique pourrait donner l'acide acétyl sulfurique, à cause de l'analogie avec ce qui se passe entre l'anhydride trifluoracétique et l'acide acétique.

Un travail de VAN PESKI (46) plaide en effet en faveur de cette hypothèse.

De la solution préparée à 0°C d'anhydride sulfurique dans l'acide acétique, l'auteur sépare sous forme d'un sel de sodium, une espèce bien définie. Ce sel de sodium se dissout instantanément dans l'eau. L'analyse de la solution aqueuse montre qu'elle renferme de l'acide acétique et du sulfate acide de sodium. Ce qui est correctement interprété par la formation de l'acétyl sulfate de sodium.

Nous avons étudié les spectres Raman des solutions contenant respectivement 0,045 – 0,110 – 0,220 – 0,336 mole d'anhydride sulfurique dans 1 mole d'acide acétique.

Le tableau III représente le spectre de l'acide acétique et ceux réalisés à partir des solutions contenant 0,220 et 0,336 mole d'anhydride sulfurique dans 1 mole d'acide acétique.

En premier lieu nous notons dans ces spectres l'absence des raies caractéristiques de l'anhydride sulfurique (1075 – 530 – 1330 cm⁻¹) (56,19), ce qui prouve que celui-ci a réagi quantitativement. Nous retrouvons par contre les raies caractéristiques de l'acide acétique, ce qui est normal, puisque ce composé est en excès dans ces solutions. Mais en plus, on peut prouver la présence de l'ion acidium acétique par l'existence de la raie à 1182 cm⁻¹ et celle à 1380 cm⁻¹ qui modifie le rapport d'intensité des raies caractéristiques du groupement CH₃. En outre, ces spectres comportent toutes les raies que nous venons d'attribuer à l'ion acétyl sulfate (341 – 398 – 547 – 660 – 764 – 1050 – 1220 – 1320 – 1800). Enfin, on note également la présence des raies à 354 et 668 cm⁻¹ avec une intensité très faible. Ces raies correspondent à celles de l'anhydride acétique les plus intenses. On aurait pu évidemment s'attendre à une réaction d'ionisation de l'acide acétique suivant la réaction :



En fait, il n'en est rien. Nous n'avons noté dans les spectres de ces solutions, aucune raie susceptible d'appartenir aux ions acétylium et sulfate acide. Toutes ces observations nous permettent donc de confirmer l'hypothèse de VAN PESKI et l'analogie de comportement entre l'action des anhydride trifluoracétique et sulfurique, sur l'acide acétique. L'acide acétyl sulfurique ainsi formé se trouve dans ces solutions à l'état d'ion acétyl sulfate, ce qui est démontré par la présence dans les spectres de la raie à 1050 cm⁻¹. On peut donc écrire globalement la réaction suivante :

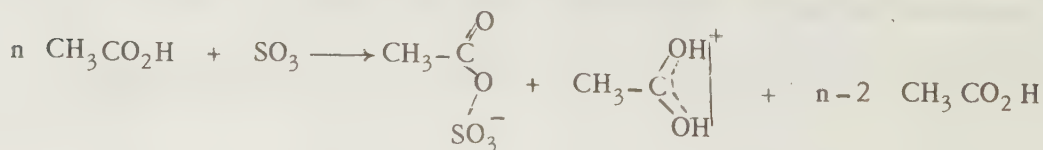
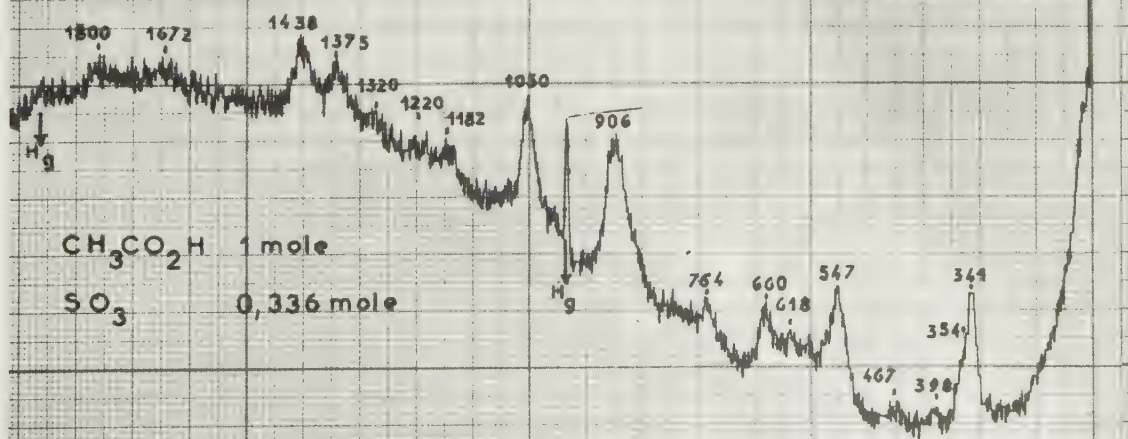
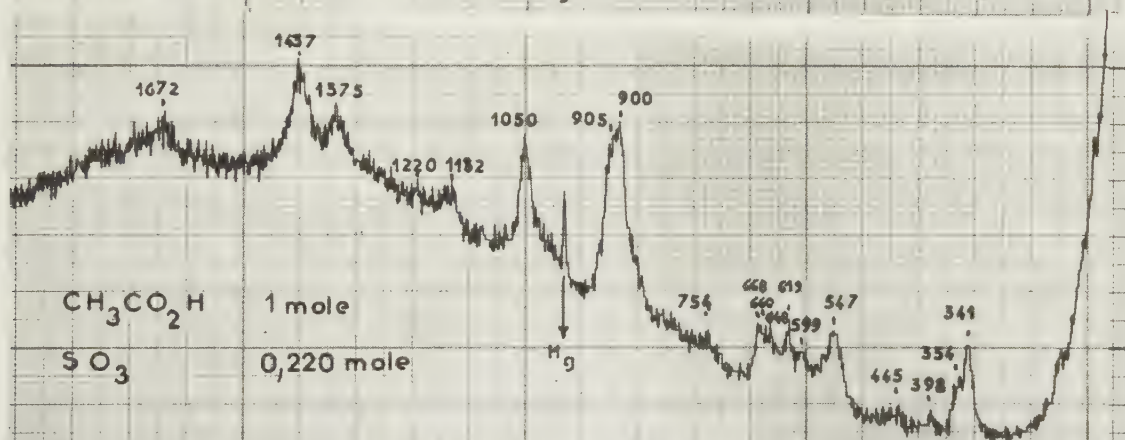
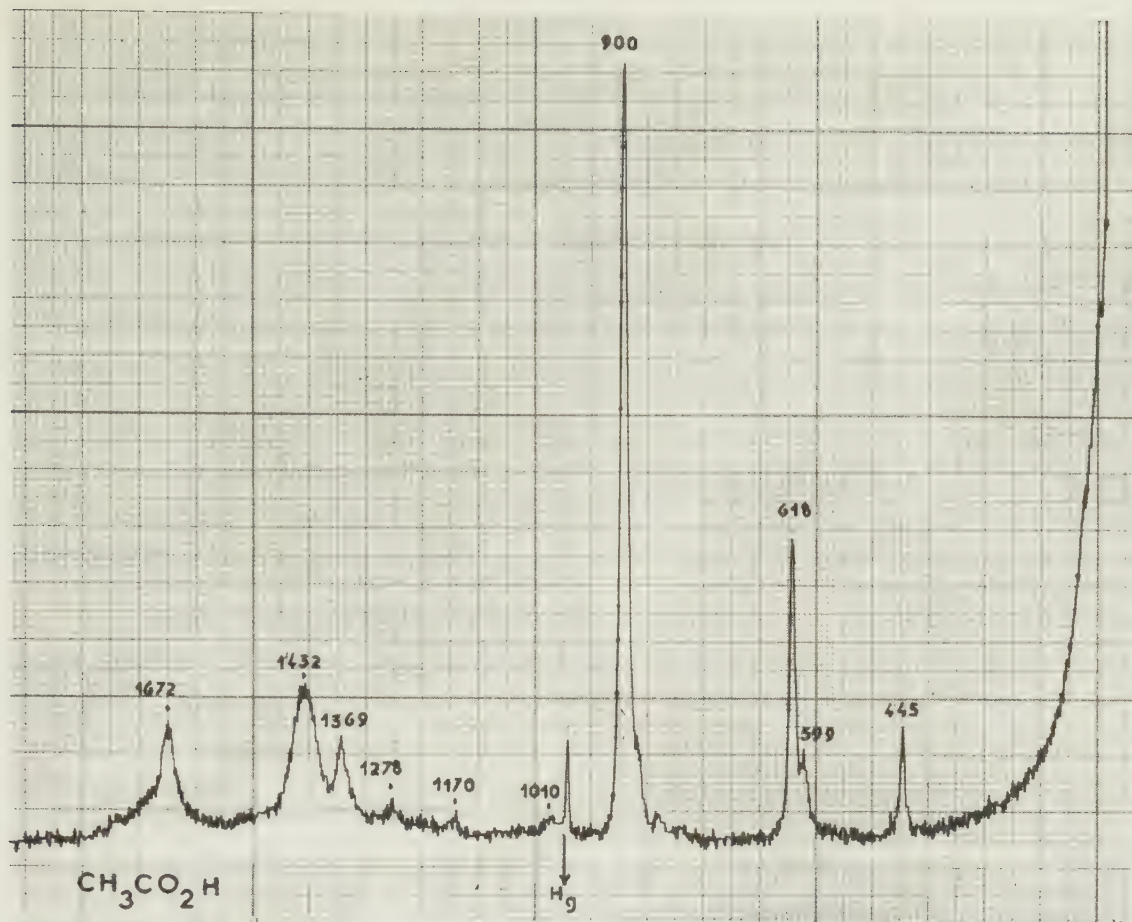


TABLEAU III

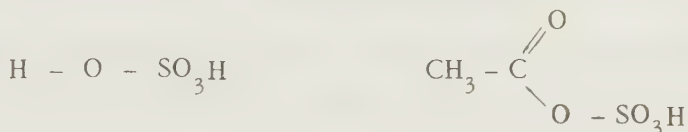


Il ne nous a pas été possible d'étudier les solutions de concentration plus élevée en anhydride sulfurique, car les mélanges sont fluorescents et fortement colorés. Ainsi nous n'avons pas pu observer le spectre de l'acide acétyl sulfurique non ionisé.

Il est nécessaire de souligner le fait important que constitue l'apparition, même avec une intensité très faible, des raies du spectre de l'anhydride acétique. Ceci montre que la réaction entre l'anhydride sulfurique et l'acide acétique n'est pas simple, et suggère l'existence d'un équilibre entre l'anhydride acétique et l'ion acétyl sulfate.

En définitive, nous pensons avoir apporté un nombre de faits expérimentaux suffisants pour conclure que l'acide acétyl sulfurique est formé dans la réaction entre l'acide sulfurique et l'anhydride acétique ; de même que dans la réaction entre l'anhydride sulfurique et l'acide acétique.

L'acide acétyl sulfurique formé dans ces solutions est toujours à l'état d'ion acétyl sulfate. Ce résultat s'explique facilement si l'on compare les deux acides : sulfurique et acétyl sulfurique.



En effet, le groupement acétyl est un attracteur électronique plus fort que l'hydrogène. Il est probable par conséquent que l'acide acétyl sulfurique soit un acide plus fort que l'acide sulfurique. Ceci est en accord avec les travaux de RUSSEL et CAMERON (47) selon lesquels l'addition d'anhydride acétique à une solution d'acide sulfurique dans l'acide acétique, provoque l'augmentation de l'acidité du milieu. Or, l'équilibre suivant :



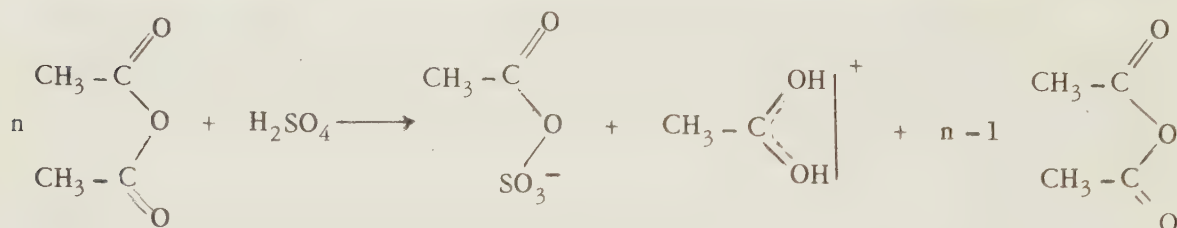
est déjà fortement déplacé vers la droite (48). Il est donc normal, si l'on substitue dans cette réaction l'acide sulfurique par un acide plus fort, que l'équilibre soit encore plus déplacé vers la droite.



Ce déplacement est également accentué par le fait qu'il y a dans ces solutions un léger excès d'acide acétique dû à l'hydrolyse de l'anhydride acétique par les 1,7 % d'eau apporté par l'acide sulfurique à 98,3 %.

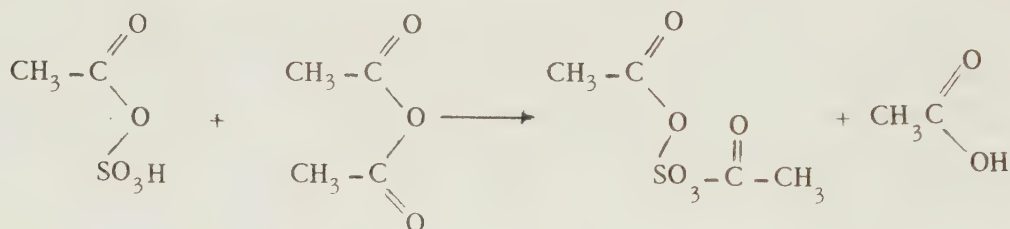
L'ensemble des résultats précédents nous permet de reprendre l'étude de la structure des solutions contenant un excès d'anhydride acétique, par rapport à l'acide sulfurique.

Nous avons vu en effet que les spectres Raman de ces solutions sont formés par la superposition des raies du spectre de la solution équimoléculaire anhydride acétique - acide sulfurique et du spectre de l'anhydride acétique en excès. Par conséquent, on peut représenter la structure de ces solutions par la réaction suivante :



L'excès d'anhydride acétique joue seulement le rôle d'un solvant par rapport aux ions acétyl sulfate et acidium acétique.

Il peut paraître surprenant que l'acide acétyl sulfurique ne donne pas lieu, ainsi que l'avait pensé CORRIU (9) et SACHELL (50), à la formation en quantité décelable, d'un nouvel anhydride mixte :



Les résultats expérimentaux nous montrent qu'il réagit essentiellement avec la base la plus forte du milieu, $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H}$, en donnant naissance principalement à l'ion acidium acétique, et à l'ion acétyl sulfate.

Nous reviendrons ultérieurement sur cette anomalie apparente.

CHAPITRE II

EQUILIBRES DANS LES SOLUTIONS D'ANHYDRIDE ACETIQUE ET D'ACIDE SULFURIQUE

MECANISME DE FORMATION DE CES SOLUTIONS

Les résultats expérimentaux exposés dans le chapitre précédent nous montrent qu'il y a une très grande différence entre la nature des espèces existant dans les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique et celles existant dans les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique.

Il est bien évident que le problème fondamental qui se pose, est de savoir si l'ion acétyl sulfate, ou plus probablement l'acide acétyl sulfurique existant en quantité non décelable dans le milieu réactionnel, est l'agent par lequel se réalise la C-acétylation.

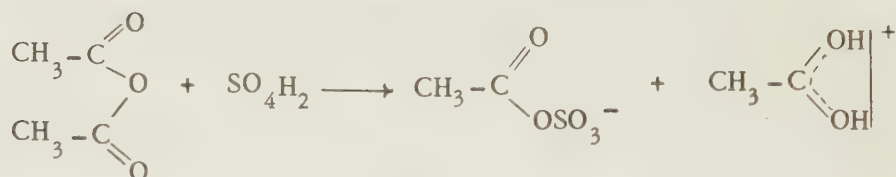
Toutefois, avant d'aborder ce problème, il nous paraît intéressant d'examiner de plus près les relations entre ces types de solutions, de composition très différente, obtenues en modifiant simplement le rapport de leurs constituants. On peut espérer ainsi acquérir une connaissance plus approfondie des réactions qui se produisent dans l'anhydride acétique, qui est fréquemment le solvant dans lequel sont menées les expériences de C-acétylation.

Nous nous sommes donc intéressés à mettre en évidence les processus qui conduisent à la déshydratation de l'acide sulfurique, (cas où l'acide sulfurique est utilisé comme solvant).

Nous avons pu montrer que toutes les réactions élémentaires qui interviennent, sont des équilibres et cela nous a conduits à admettre que la formation de l'ion acétyl sulfate joue un rôle prépondérant dans ces solutions.

I — Formation de l'ion acétyl sulfate.

Les ions acétyl sulfate et acidium acétique, sont les deux seules espèces formées de façon prédominante dans la solution équimoléculaire, anhydride acétique - acide sulfurique, ou dans les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique.



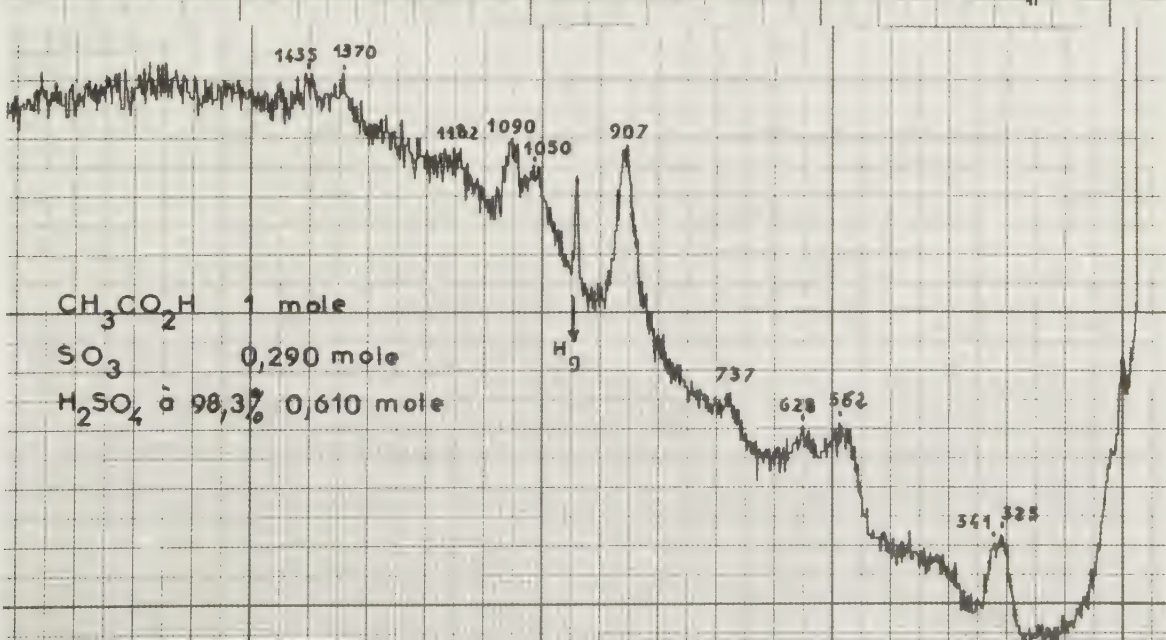
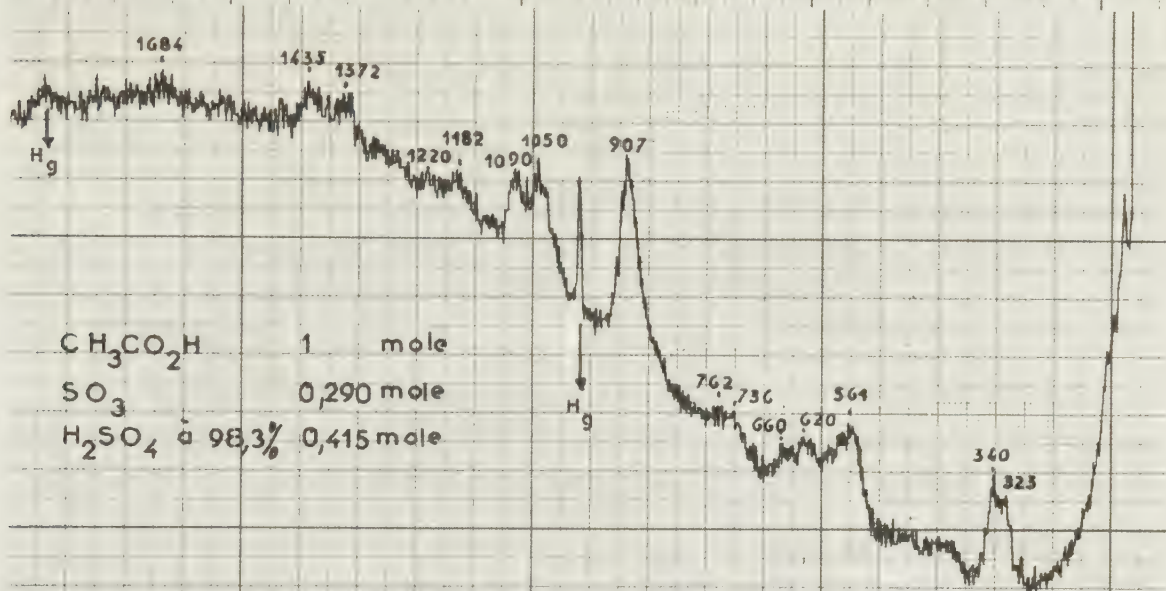
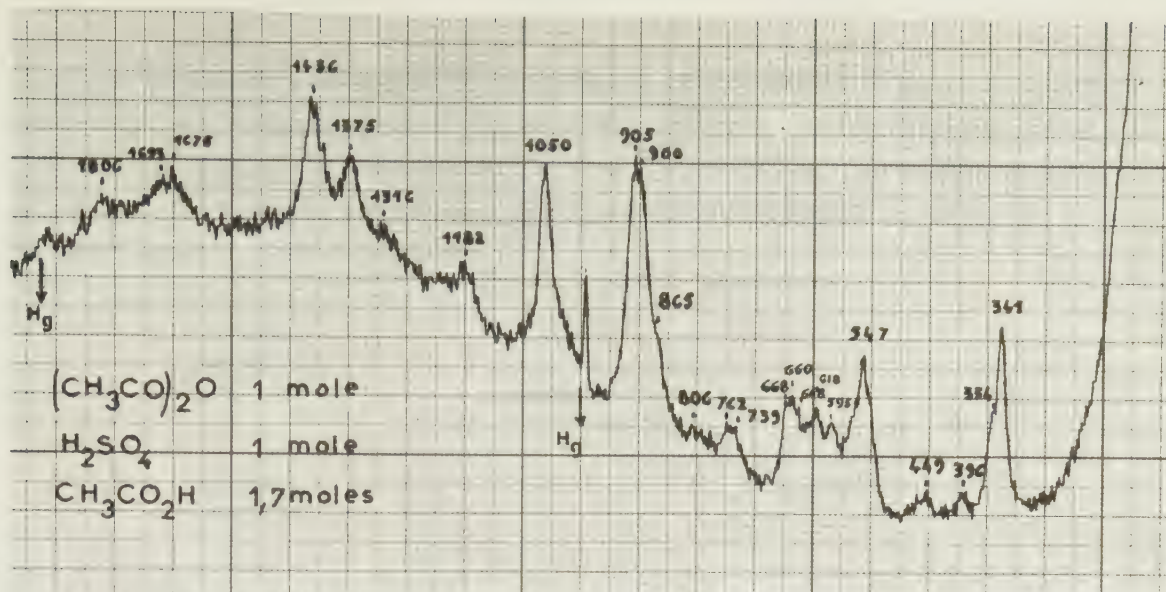
Le premier problème important à résoudre est celui de la réversibilité de cette étape. Nous avons déjà noté qu'elle était certainement réversible, car en faisant réagir de l'anhydride sulfurique sur de l'acide acétique, on observe la formation de l'ion acétyl sulfate, mais aussi celle de l'anhydride acétique.

Il est cependant nécessaire de démontrer ce fait de façon plus nette. Pour cela, nous avons réalisé une solution équimoléculaire d'anhydride acétique et d'acide sulfurique et nous lui avons ajouté 1,7 moles d'acide acétique. Nous avons étudié le spectre Raman de la solution obtenue. (tableau IV).

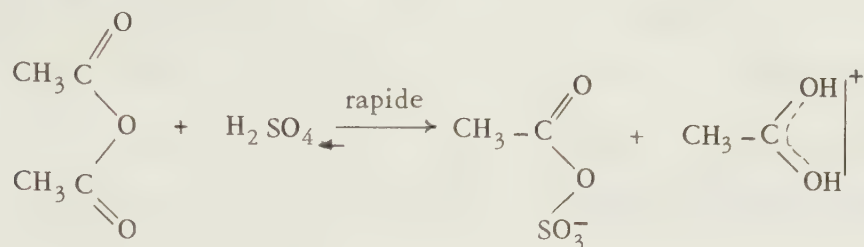
Ce spectre est formé évidemment par les raies caractéristiques de l'acide acétique, celles des ions acidium acétique et acétyl sulfate, mais il apparaît également un certain nombre de raies aux fréquences 354, 648, 668, 806 cm^{-1} . Ces raies sont les plus intenses du spectre de l'anhydride acétique. Par conséquent, on peut conclure que la formation de l'ion acétyl sulfate est bien une réaction réversible, toutefois, très largement en faveur de cet ion. L'addition d'acide acétique fait regresser cet équilibre et l'on observe alors la présence d'anhydride acétique dans le milieu.

Pour confirmer l'existence de cet équilibre, nous avons étudié les spectres Raman de la même solution préparée en faisant varier l'ordre d'introduction des constituants.

- 1) 1,7 moles d'acide acétique ont été ajoutées au mélange équimoléculaire $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.
- 2) 1 mole d'acide sulfurique a été ajoutée au mélange 1,7 moles $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 1$ mole $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.
- 3) 1 mole d'anhydride acétique a été ajoutée au mélange 1,7 moles $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 1$ mole H_2SO_4 .



Les spectres Raman de ces solutions se sont révélés identiques, ce qui démontre bien que la formation de l'ion acétyl sulfate est équilibrée. On peut penser que cette réaction est rapide. En effet, RUSSEL et CAMERON (47) ont montré que la mise en évidence de l'acidité très élevée de l'acide acétyl sulfurique ne dépendait que du temps de réponse du pH-mètre utilisé.



La première étape dans la formation de l'ion acétyl sulfate est probablement le transfert d'un proton, qui pourrait se fixer sur l'oxygène pontal de l'anhydride acétique, ainsi que le suppose MAL'KOVA (53) ou bien sur l'oxygène du carbonyle comme le pense CORRIU (9).

Il n'est pas possible de trancher la question en étudiant directement l'ion anhydridium acétique, puisque cette espèce a une durée de vie très courte. C'est la raison pour laquelle nous avons envisagé le problème dans le cas de l'anhydride succinique.

Des mesures cryoscopiques effectuées sur des solutions d'anhydride succinique dans l'acide sulfurique, comme solvant, ont montré qu'il y a formation de deux espèces par mole de soluté (67). Nous avons admis avec les auteurs que ces deux espèces sont les ions sulfate acide et anhydridium succinique et avons considéré que les groupes carbonyles des deux anhydrides succinique et acétique sont semblables. Il devenait donc possible, en étudiant la position du proton dans le cas de l'ion anhydridium succinique, d'étendre nos résultats au cas de l'ion anhydridium acétique.

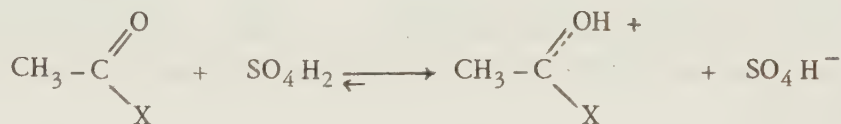
Pour réaliser cette étude, il n'a pas été possible d'utiliser la spectrographie Raman, à cause de la faible solubilité de l'anhydride succinique dans l'acide sulfurique. Nous avons eu recours à la spectrographie Ultra-Violette.

Si l'on considère le spectre U-V de l'anhydride succinique dissout dans l'alcool éthylique, on observe un maximum d'absorption à 220 mμ. Par contre, en solution dans l'acide sulfurique anhydre, cette absorption se trouve dans une région spectrale

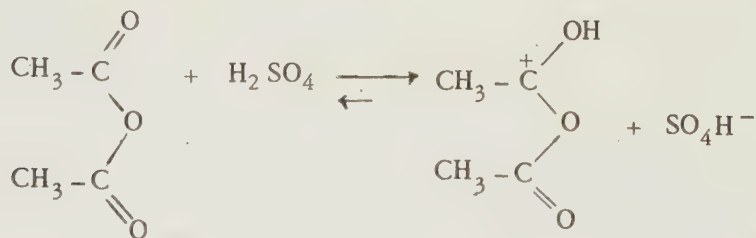
inférieure à 200 m μ . On note donc un déplacement supérieur à 20 m μ vers les longueurs d'ondes les plus faibles. Or, un déplacement hypsochrome de ce type se retrouve, si l'on compare les spectres des solutions d'acide acétique et des différents halogénures d'acétylène dans l'alcool, aux spectres des mêmes produits dissouts dans l'acide sulfurique.

<u>dans l'alcool</u>		<u>dans l'acide sulfurique</u>
CH ₃ - COOH	211 m μ	< 200 m μ
CH ₃ - COF	212 m μ	< 200 m μ
CH ₃ - COCl	242 m μ	213 m μ
CH ₃ - COBr	253 m μ	235 m μ

CASADEVALL, CAUQUIL et CORRIU (48,55,61) ont montré pour tous ces produits, que l'action de l'acide sulfurique se borne au transfert d'un proton qui se fixe sur l'atome d'oxygène .



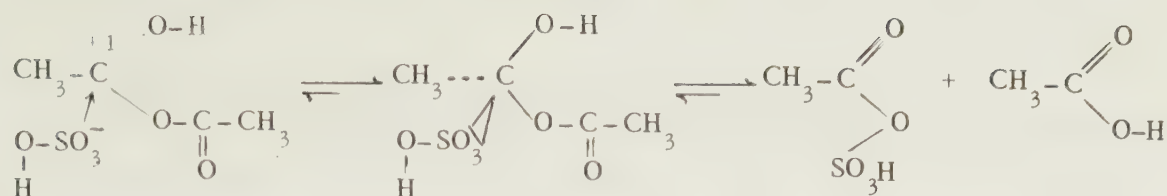
Par analogie, on peut donc penser que dans le cas de l'anhydride succinique et par la suite de l'anhydride acétique, le proton se fixe sur l'oxygène du groupement carbonyle et non, sur l'oxygène pontal .



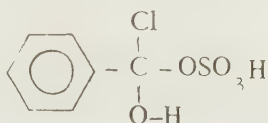
Il reste à éclaircir le problème relatif au mode d'action de l'ion sulfate acide sur l'ion anhydridium acétique. Dans ce domaine, nous ne pouvons provisoirement formuler que des hypothèses et plusieurs mécanismes peuvent être envisagés :

1°) Formation d'un intermédiaire tétravalent pour donner ensuite les acides

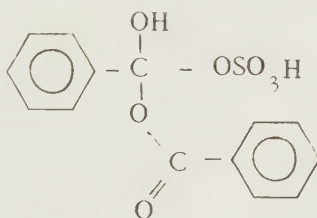
acétique et acétyl sulfurique.



Cet intermédiaire pourrait être comparable au produit d'addition entre l'acide sulfurique et le chlorure de benzoyle : (68)

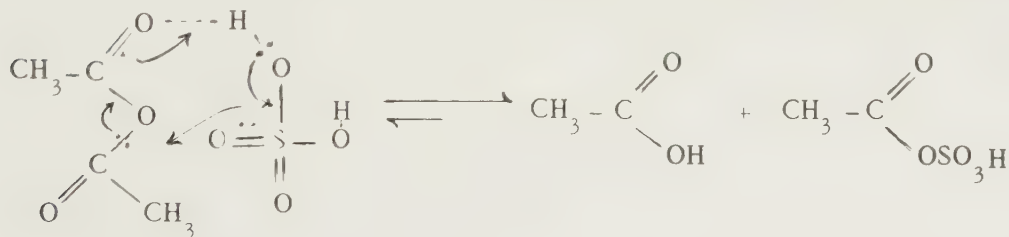


Ou a un produit d'addition entre l'acide sulfurique et l'anhydride benzoïque dont la structure encore mal définie, semble être la suivante : (69) .



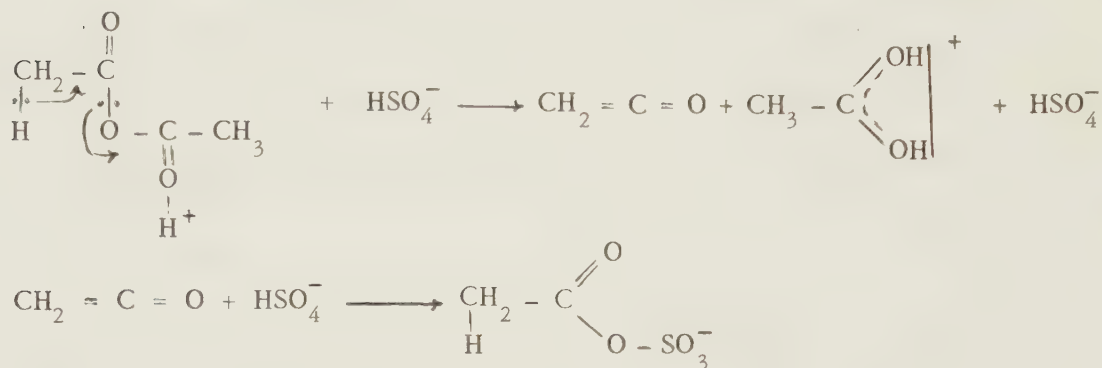
Ce mécanisme permet d'expliquer la formation du nitrate d'acétyle, par réaction de l'acide nitrique sur l'anhydride acétique et également celle du chlorure d'acétyle, par action du gaz chlorhydrique sur l'anhydride acétique .

2°) Mécanisme électronique circulaire concentré selon le schéma suivant :

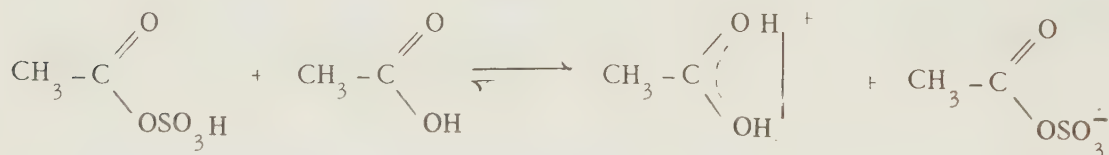


par un tel processus, on peut toutefois difficilement expliquer la réaction du gaz chlorhydrique sur l'anhydride acétique.

3°) On peut également songer à un troisième mécanisme procédant par une β -élimination, avec formation de cétène.



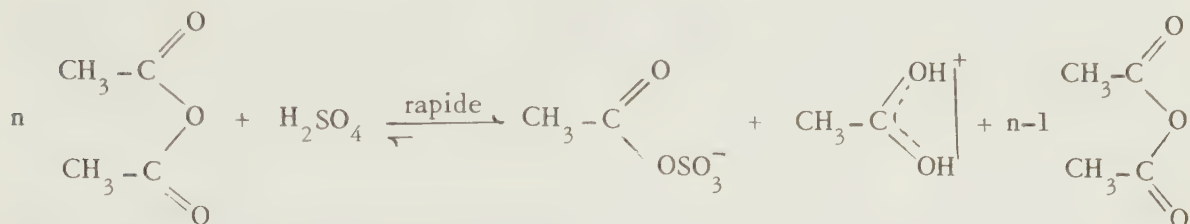
Cette question n'est pas encore résolue, mais si l'on admet que l'acide acétyl sulfurique et l'acide acétique sont libérés, dans ces réactions, sous leur forme moléculaire, alors, la troisième étape de la formation de l'ion acétyl sulfate est un équilibre acido-basique, entre l'acide acétique qui joue le rôle d'une base et l'acide acétyl sulfurique.



Il est possible à présent d'étudier le mode de formation des solutions qui contiennent un excès de l'un des constituants, c'est-à-dire, les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique et celles d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique.

II — Formation des solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique.

En ce qui concerne ces solutions, le seul problème qui se pose, est d'essayer de comprendre la raison pour laquelle l'ion acétyl sulfate, ou l'acide acétyl sulfurique ne réagit pas sur l'anhydride acétique en excès.



Ceci est en contradiction avec ce qui se passe dans le cas des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, trifluoracétique et méthanesulfonique ou carboxyméthane sulfonique, comme nous le verrons au chapitre IV.

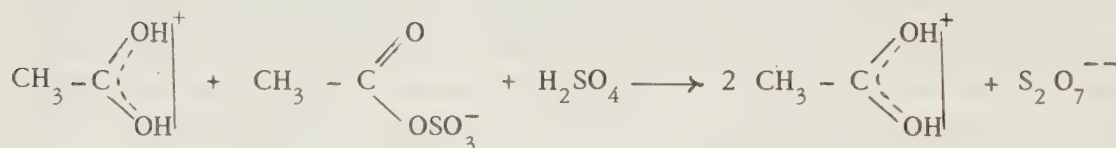
D'après ce que l'on sait de l'évaluation quantitative du pouvoir nucléophile (70-72), on peut penser (étant donné que l'on se trouve toujours dans le même milieu anhydride acétique et que l'on a affaire à la même réaction), qu'il existe une corrélation entre la force de chacun de ces acides et le pouvoir nucléophile de leur base conjuguée. Or, étant donné la force de l'acide acétyl sulfurique (plus élevée que celle de l'acide pyrosulfurique et par conséquent, que celle de tous les acides que nous venons de citer), il est possible que l'ion acétyl sulfate ait un pouvoir nucléophile extrêmement faible et que ce soit par conséquent, la raison pour laquelle il ne réagit pas sur l'anhydride acétique.

III — Formation des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.

Il est facile de passer des solutions équimoléculaires d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, ne contenant que les ions acidium acétique et acétyl sulfate, aux solutions contenant un oléum sulfurique. Pour cela, nous avons préparé un certain nombre de solutions équimoléculaires, anhydride acétique - acide sulfurique. Nous avons ajouté à chacune d'elles la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour qu'elle ait la même composition que l'une des solutions étudiées au chapitre précédent, mais réalisée directement en ajoutant l'anhydride acétique à l'acide sulfurique et contenant respectivement : 0,30 - 0,50 - 0,70 - et 0,90 mole d'anhydride acétique, pour 1 mole d'acide sulfurique.

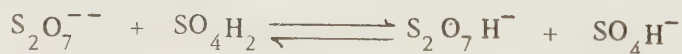
Nous avons comparé les spectres Raman des solutions de même teneur, mais préparées de différentes façons. Ceux-ci sont identiques deux à deux.

Nous voyons donc, qu'à partir de solutions qui ne contiennent que les ions acétyl sulfate et acidium acétique, on passe aux solutions contenant les ions pyrosulfate neutre, par simple addition d'acide sulfurique. La réaction de l'acide sulfurique sur l'ion acétyl sulfate est dans ces conditions quantitative.



En effet, nous n'avons jamais constaté dans les spectres de ces solutions la coexistence des raies de l'acide sulfurique avec celles de l'ion acétyl sulfate.

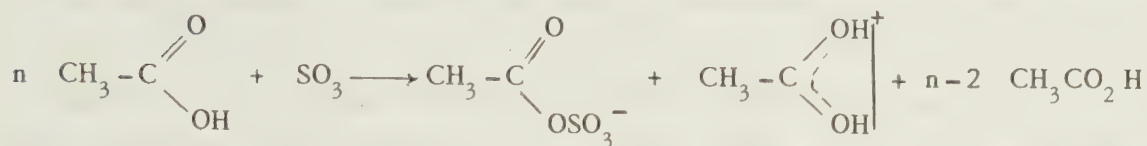
Dans le cas où la quantité d'acide sulfurique est supérieure à celle d'ion acétyl sulfate, il apparaît dans les spectres, les raies caractéristiques de l'ion sulfate acide et de l'acide sulfurique moléculaire. Ceci est dû au fait que l'équilibre suivant :



se superpose à la réaction précédente.

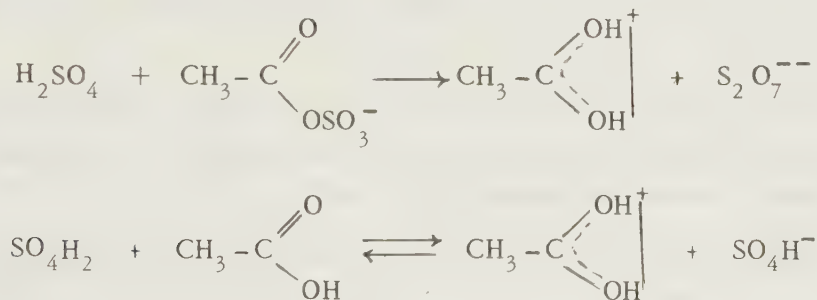
Un résultat analogue a été obtenu en ajoutant des quantités croissantes d'acide sulfurique, à une solution contenant 0,290 mole d'anhydride sulfurique dans 1 mole d'acide acétique.

Une telle solution dont la structure est représentée par l'équation suivante :



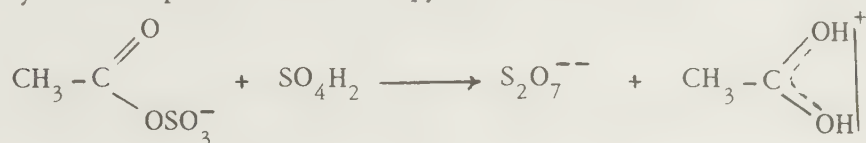
est formée par 0,290 mole d'ion acétyl sulfate, 0,290 mole d'ion acidium acétique et pratiquement par 0,420 mole d'acide acétique, la quantité d'anhydride acétique formée dans cette solution étant en effet négligeable, comme nous l'avons vu précédemment.

Nous avons ajouté à cette solution, 0,415 mole d'acide sulfurique à 98,3%. Cet acide contient des traces d'ion sulfate acide, mais aucune trace d'ion pyrosulfate. Or, on trouve dans le spectre Raman de la solution ainsi obtenue, (tableau IV), les raies à 325, 736, 1090 cm^{-1} , caractéristiques de l'ion pyrosulfate neutre et celles à 341, 764, 1050 cm^{-1} , caractéristiques de l'ion acétyl sulfate. On note également dans ce spectre, la raie à 1680 cm^{-1} avec une intensité très faible, caractéristique de la vibration d'allongement du groupement carbonyle de l'acide acétique. La persistance des raies de l'acide acétique et la formation des raies caractéristiques de l'ion pyrosulfate neutre montrent qu'il y a eu partage de l'acide sulfurique entre : l'ion acétyl sulfate et l'acide acétique selon les réactions :



Une nouvelle addition de 0,195 mole d'acide sulfurique à la solution précédente, provoque la disparition presque totale de l'ion acétyl sulfate et l'augmentation de l'intensité des raies caractéristiques de l'ion pyrosulfate neutre. On remarque, en effet, dans le spectre Raman de cette nouvelle solution (tableau IV), que l'intensité des raies à 341 et 764 cm^{-1} caractéristiques de l'ion acétyl sulfate, est très faible.

Ces résultats confirment par conséquent, que l'acide sulfurique réagit sur l'ion acétyl sulfate pour donner l'ion pyrosulfate neutre.



Le problème qui se pose alors, est de savoir si cette réaction est réversible. Pour le démontrer, il est nécessaire de mettre en évidence la formation d'ion acétyl sulfate, par action d'un oléum sur l'ion acidium acétique.

Il est donc en premier lieu utile d'opérer sur des solutions qui ne contiennent pratiquement, que des ions acidium acétique. Pour cela, nous avons préparé une solution de concentration en acide acétique, égale à 0,1 mole dans 1 mole d'acide sulfurique, de manière à ce que l'équilibre suivant soit déplacé vers la droite.



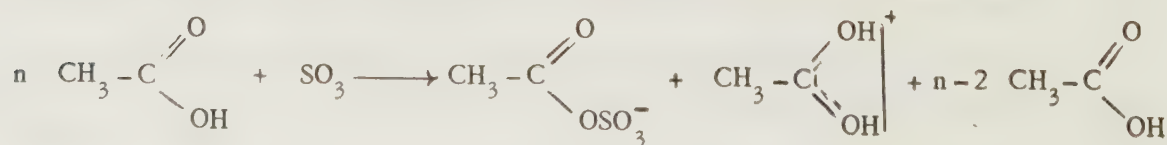
Nous avons ajouté à cette solution des quantités croissantes d'anhydride sulfurique et avons suivi l'évolution de sa structure, en fonction de l'accroissement de la concentration en acide sulfurique.

Ce travail n'a pu être réalisé en utilisant la spectrographie Raman, à cause du fond continu. Pour cette raison, nous nous sommes adressés à la spectrographie ultra-violette.

Pour étudier le spectre de transition électronique de l'ion acétyl sulfate, nous avons considéré tout d'abord, la solution équimoléculaire anhydride acétique - acide sulfurique.

Cette solution possède deux bandes d'absorption à 203 mμ et à 250 mμ. La première correspond à l'ion acidium acétique, il est donc probable que celle à 250 mμ est caractéristique de l'ion acétyl sulfate.

Nous avons confirmé ce point de vue, en étudiant les solutions d'anhydride sulfurique dans l'acide acétique. Le spectre de l'acide acétique pur a une bande d'absorption à 211 mμ. Par contre, celui d'une solution d'anhydride sulfurique dans l'acide acétique, en plus d'une absorption très large entre 211 mμ et 203 mμ due à l'acide acétique et à l'ion acidium acétique, possède également une absorption à 250 mμ dont l'intensité croît si l'on augmente la concentration en anhydride sulfurique dans le milieu. Or, nous avons montré précédemment, que la réaction suivante était quantitative :



par conséquent, la bande d'absorption à 250 mμ, est bien caractéristique de l'ion acétyl

sulfate. Sur la base de cette équation, nous avons apprécié le coefficient d'extinction molaire maximum de l'ion acétyl sulfate et nous avons obtenu $\xi \lambda_{\max} = 50$, ce qui est l'ordre de grandeur du coefficient d'extinction de l'acide acétique, ou des halogénures d'acétyle et qu'il est logique de trouver pour l'ion acétyl sulfate.

Nous devons signaler que la présence de cette bande d'absorption a été mise en évidence par CASADEVALL, CAUQUIL et CORRIU (55), dans les solutions diluées d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique. Ces auteurs n'ont pas pu attribuer cette bande à l'une quelconque des espèces qu'ils ont mis en évidence dans ces solutions, à l'aide de la spectrographie Raman. Toutefois, ils ont noté d'une part, que son coefficient d'extinction apparent est très faible, de l'ordre de 0,2 (9) et d'autre part, que son intensité diminue rapidement en fonction du temps. Ceci leur a permis de penser que cette bande d'absorption appartient à une espèce intermédiaire, par laquelle passe la formation de ces solutions.

Nous pouvons confirmer ce point de vue et ajouter que cette espèce est l'ion acétyl sulfate. Ceci démontre parfaitement que la formation des solutions, même très diluées d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique, passe par l'intermédiaire de cet ion.

A l'aide de la spectrographie ultra-violette, nous avons par conséquent pu suivre l'évolution de la structure de la solution d'acide acétique dans l'acide sulfurique, à laquelle on ajoute de l'anhydride sulfurique.

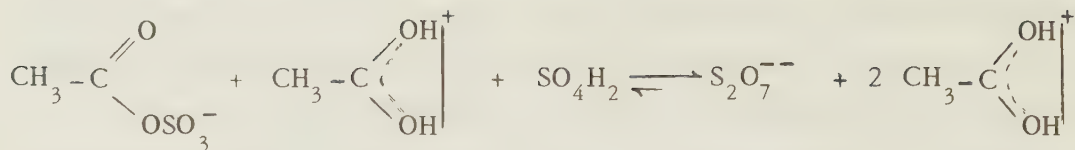
Nous avons alors repris l'étude de la solution précédemment réalisée à partir de 0,1 mole d'acide acétique et 1 mole d'acide sulfurique. Son spectre U-V présente une absorption pour une longueur d'onde inférieure à $200 \mu\mu$, ce qui prouve que l'équilibre de formation de l'ion acidium acétique est déplacé vers la droite. (Cette absorption se situe à $203 \mu\mu$ pour une concentration en acide acétique égale à 0,5 mole pour 1 mole d'acide sulfurique).



Nous avons ajouté à cette solution, des quantités croissantes d'anhydride sulfurique. Lorsque la teneur en SO_3 dans la solution a atteint 13 % par rapport à l'acide sulfurique, nous avons vu apparaître dans le spectre U-V de cette solution, une bande d'absorption à $250 \mu\mu$. L'intensité de cette bande a augmenté en même temps que la concentration en anhydride sulfurique. Une addition ultérieure d'acide sulfurique, ou d'eau a fait disparaître cette absorption, caractéristique de l'ion acétyl sulfate.

On peut donc conclure qu'il est possible d'obtenir l'ion acétyl sulfate par action d'un oléum sur l'ion acidium acétique et par conséquent, que la réaction suivante

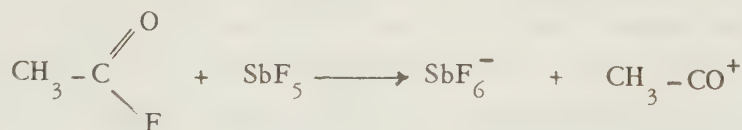
est réversible.



Sur ce point, nos résultats sont en contradiction avec une hypothèse émise par LEISTEN (54) et par N.C. DENO et ses collaborateurs (73). En effet, sur la base de mesures conductimétriques effectuées sur des solutions d'acide acétique dans un oléum, LEISTEN (54) a envisagé la possibilité d'une ionisation de l'acide acétique, avec formation d'un ion acétylium.



Cette hypothèse a été reprise par DENO et ses collaborateurs, à la suite d'une étude par R M N des solutions d'acide acétique dans les oléums de concentration en SO_3 , comprise entre 0 et 80%. Ces auteurs ont montré, que lorsque la concentration en SO_3 augmente et passe de 13 à 17%, l'absorption des protons du groupement méthyle se déplace de 2,67 ppm à 3,93 ppm. Or, selon OLAH (59-60), le spectre de R M N de la solution de fluorure d'acétyle et de fluorure d'antimoine, possède une absorption à 4,02 ppm attribuable à l'ion acétylium, étant donné que la structure de cette solution est représentée par la réaction suivante :



Par analogie, DENO et ses collaborateurs ont admis que le déplacement précédent de 2,67 à 3,93 ppm était dû à la formation de l'ion acétylium par ionisation de l'acide acétique.

Nous ne partageons pas ce point de vue pour plusieurs raisons :

Pour déterminer la structure des solutions de fluorure d'acétyle et de fluorure d'antimoine, OLAH et ses collaborateurs ont utilisé la spectrographie IR. Ils ont noté dans les spectres de ces solutions, la disparition de l'absorption caractéristique du groupement carbonyle du fluorure d'acétyle et la formation d'une bande très intense à 2294 cm^{-1} qu'ils ont attribuée à l'ion acétylium. Les spectres de R M N ne leur ont apporté aucun renseignement supplémentaire.

Ces mêmes auteurs ont confirmé ce résultat en montrant que les solutions de

fluorure d'acétyl et de fluorure d'antimoine sont capables de provoquer l'acétylation des composés aromatiques aussi peu réactifs que le benzène, avec des rendements supérieurs à 80 % .

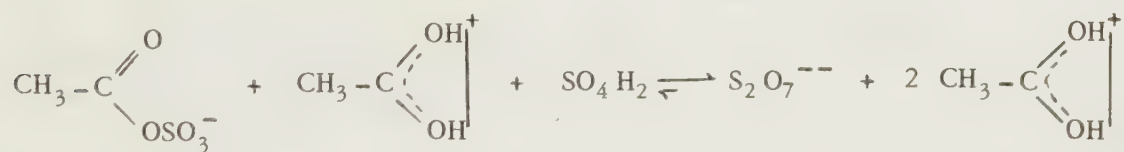
Or, nous avons étudié les spectres IR des solutions d'acide acétique dans un oléum à 20 % et nous n'avons jamais mis en évidence dans ces spectres, l'existence d'une bande d'absorption attribuable à l'ion acétylium .

D'autre part, en anticipant sur les résultats présentés au chapitre suivant, nous pouvons signaler que ces solutions ne sont pas capables de provoquer l'acétylation des composés aromatiques, même très réactifs, tel que l'anisol .

Enfin, nous avons précédemment apporté de nombreux faits expérimentaux qui montrent que l'espèce formée dans ces solutions est l'ion acétyl sulfate et non l'ion acétylium. Nous n'avons jamais observé dans les solutions étudiées jusqu'à présent, une réaction d'ionisation de l'acide acétique, donnant l'ion acétylium, aussi bien dans l'action du SO₃ pur, sur l'acide acétique, que dans l'action d'un oléum à 100 % , comme par exemple dans la réaction suivante :



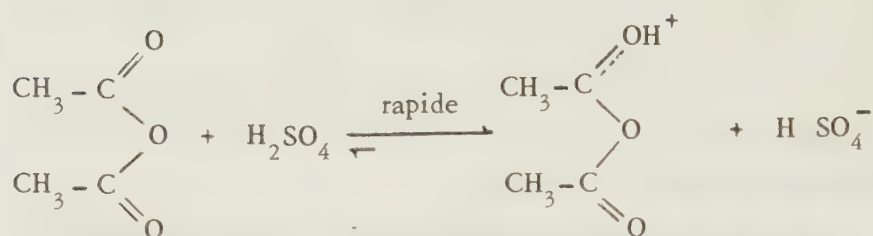
Dans tous les cas, les spectres de vibration complets de ces solutions ont été obtenus et sont parfaitement compatibles avec la formation d'ion acétyl sulfate. Par conséquent, nous pensons pouvoir confirmer notre conclusion précédente, représentée par la réaction équilibrée suivante :



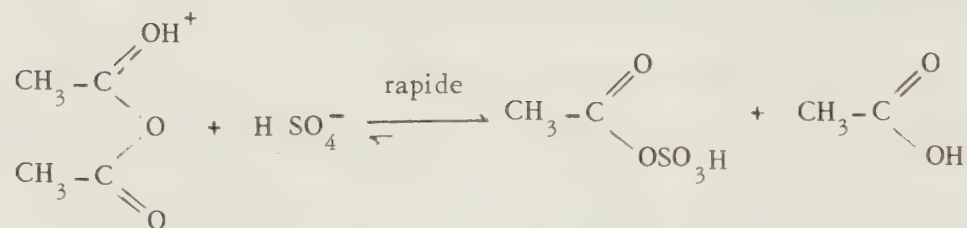
En résumé, on peut envisager le processus de formation de l'une quelconque des solutions d'acide sulfurique et d'anhydride acétique, selon le schéma réactionnel suivant :

1°) Formation de l'ion acétyl sulfate.

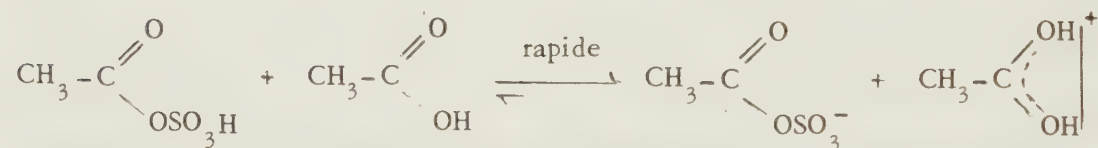
(1)



(2)



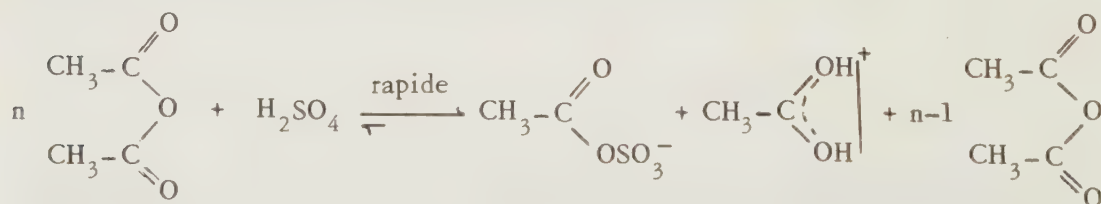
(3)



Ces trois réactions sont rapides, l'équilibre est fortement déplacé en faveur des ions acétyl sulfate et acidium acétique.

Dans le cas où la solution contient un excès d'anhydride acétique, par rapport à l'acide sulfurique, l'anhydride acétique en excès ne réagit pas avec les ions acétyl sulfate et acidium acétique.

(4)



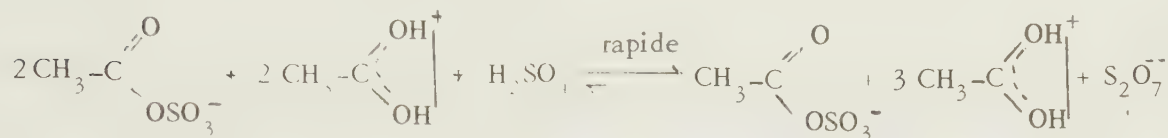
2°) Formation de l'acide pyrosulfurique ou de ses ions.

Dans le cas contraire au précédent, où l'acide sulfurique se trouve en excès

par rapport à l'anhydride acétique, on a deux possibilités :

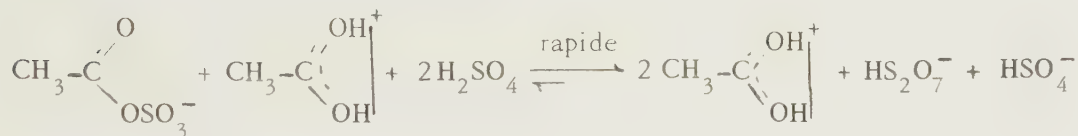
a) La quantité d'acide sulfurique en excès est égale ou inférieure à la quantité d'ions acétyl sulfate formés dans le milieu : ceci est le cas des solutions de concentration en anhydride acétique, comprise entre 0,5 mole et 1 mole, pour 1 mole d'acide sulfurique .

Il se produit alors la réaction suivante : (5)



b) La quantité d'acide sulfurique en excès est supérieure à la quantité d'ions acétyl sulfate formés dans le milieu : ceci est le cas des solutions de concentration en anhydride acétique, comprise entre 0 et 0,5 mole pour 1 mole d'acide sulfurique. Les deux réactions suivantes se superposent alors

(6)



(7)



A l'origine de ce travail, on pouvait penser obtenir la formation en quantité importante d'ion acétylium dans les solutions étudiées et ceci pour plusieurs raisons :

Tout d'abord à cause des hypothèses favorables .

Egalement, parce que les acides sulfurique et pyrosulfurique, de même que l'anhydride sulfurique, sont de très bons : (agents ionisants) .

Enfin, parce qu'il était possible de penser que l'acide sulfurique, solvant très dissociant (sa constante diélectrique est égale à 101 à 25° C (74)) était capable de

stabiliser cet ion par solvation (75) .

Pourtant même dans ces excellentes conditions susceptibles de favoriser d'une part, la formation et ensuite la stabilisation de l'ion acétylium, il n'a pas été possible de le voir apparaître d'une façon décelable .

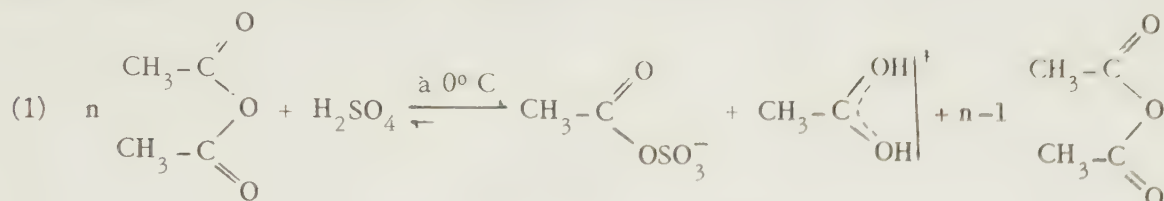
Il nous paraît donc de plus en plus improbable qu'il puisse se former dans de telles solutions .

CHAPITRE III

PROCESSUS REACTIONNEL INTERMEDIAIRE DE FORMATION DE L'AGENT D'ACYLATION

Dans toutes les expériences décrites dans les chapitres précédents, on a été amené, pour des raisons techniques (voir partie expérimentale), à préparer les solutions à des températures entre -10° et 0°C , et à maintenir le tube échantillon aux environs de 0°C pendant la prise du spectre.

Dans ces conditions, les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique sont essentiellement composées par les ions acétyl sulfate et acidium acétique, en solution dans l'excès d'anhydride acétique.

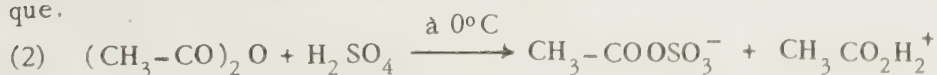


Il a été montré par BURTON et PRAILL (35) et d'une façon plus décisive par CORRIU (9), que l'ion acidium acétique n'est pas un agent de C - acétylation.

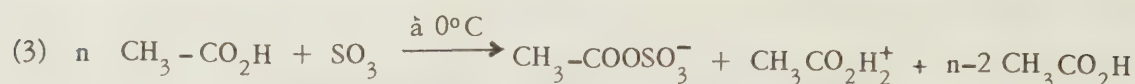
Nous avons vu dans le chapitre précédent, que même des conditions extrêmement sévères ne permettent pas de passer de l'ion acidium acétique à l'ion acétylium.

Par conséquent, il devient à présent nécessaire d'examiner si l'ion acétyl sulfate, ou l'acide acétyl sulfurique existant dans ces solutions n'est pas l'agent d'acétylation.

Dans le cas où cette hypothèse s'avèrerait exacte, toutes les solutions contenant l'ion acétyl sulfate devraient par conséquent être capables d'acétyler l'anisol et en particulier les solutions équimoléculaires d'anhydride acétique et d'acide sulfurique.



de même que les solutions d'anhydride sulfurique dans l'acide acétique :



Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué les expériences 1 à 8 (tableau V).

Avant d'envisager les conclusions que nous pouvons tirer de ces expériences, nous rappellerons quelques hypothèses précédemment formulées, et tout d'abord un résultat obtenu en 1881 par FRANCHIMONT (7). Cet auteur a montré que si l'on chauffe une solution d'acide sulfurique, dans l'anhydride acétique, il se forme un acide qui, contrairement à l'acide acétyl sulfurique, n'est pas hydrolysable. Le sel de baryum de cet acide est plus soluble que le sulfate de baryum. Sa formule déduite de l'analyse correspond à celle du carboxyméthane sulfonate de baryum.

A la suite des travaux de FRANCHIMONT, d'autres auteurs (9, 10, 46, 47, 49, 50, 76') ont admis la formation de l'acide carboxyméthane sulfonique dans les solutions précédentes, sans apporter la preuve de sa structure. Selon ces auteurs, cet acide serait formé dans une réaction de transposition à partir de l'acide acétyl sulfurique.



Ainsi, selon MURRAY et KENYON (49) au cours d'une réaction d'acétylation, l'acide acétyl sulfurique réagirait sur le substrat et régénérerait le catalyseur d'acétylation (H_2SO_4), soit se transposerait en acide carboxyméthane sulfonique, ce qui aurait pour résultat de bloquer le catalyseur. Nous avons vu également que ces solutions provoquent en même temps que la C-acétylation, une réaction parasite de sulfonation. CORRIU (9) considère que les réactions de sulfonation et d'acétylation sont deux réactions concurrentes. Nous n'avons pas relevé dans la littérature d'hypothèses se rapportant à la nature de l'espèce responsable de la sulfonation.

TABLEAU V

SOLUTIONS ETUDIEES	CONDITIONS EXPERIMENTALES	RÉSULTATS				
		en MOLE				
		t°C	T en mn	A	B	C
EXPERIENCE 1 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole H_2SO_4 1 mole Anisol 1,5 mole	Solutions préparées de telle sorte que leur température ne dépasse pas 0°C.	0	30	0	0	1,5
EXPERIENCE 2 idem		100	30	0	0,54	
EXPERIENCE 3 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 mole SO_3 0,42 mole Anisol 0,5 mole		0	30	0	0	0,5
EXPERIENCE 4 idem	D°	100	30	0	0,30	
EXPERIENCE 5 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole H_2SO_4 0,45 mole Anisol 0,75 mole		0	30	0	0	0,75
EXPERIENCE 6 idem		80	6	0,06	0,33	
EXPERIENCE 7 idem	Le mélange est chauffé à 80°C pendant 15 minutes. Sa température est ensuite ramenée à 0°C. On lui ajoute alors 0,75 mole d'anisol de façon à ce que sa température ne dépasse pas 0°C.	80	15	0,22	0,33	
EXPERIENCE 8 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole H_2SO_4 0,15 mole		0	30	0,048	0	0,702

t°C = Température de la réaction en degré centigrade.

T en mn = Temps réactionnel en minutes.

A = P-méthoxyacétophénone.

B = Acide p-méthoxybenzène sulfonique.

C = Anisol.

En analysant maintenant les résultats obtenus au cours des expériences 1 à 8, on note tout d'abord pour les essais 1, 3 et 5, qu'en opérant à 0°C pendant un temps réactionnel égal à 30 minutes; l'ion acétyl sulfate, qu'il soit (expérience 1 et 3) ou non (expérience 5) en présence d'anhydride acétique, ne réagit pas sur l'anisol. Ceci nous confirme l'absence de tout agent responsable de l'acétylation et en particulier d'ion acétylium. Celui-ci réagit en effet à 0°C même sur des composés tels que le benzène beaucoup moins réactif que l'anisol. Si l'on élève la température de la réaction à 80 ou 100°C, et s'il n'y a pas d'anhydride acétique dans la solution, comme c'est le cas pour les expériences 2 et 4 (équations II et III), l'ion acétyl sulfate contrairement aux hypothèses de CORRIU (9) et de SATCHELL (50) ne provoque pas l'acétylation de l'anisol, mais seulement la sulfonation de ce composé.

Par contre, si l'anhydride acétique est présent dans la solution (expérience 6 et 7, équation 1), l'anisol est à la fois sulfoné et acétylé. On observe toutefois que si l'on passe d'un temps réactionnel de 6 à 15 minutes, la concentration en acide p-méthoxybenzène sulfonique formé, ne varie pas, alors que celle en p-méthoxyacétophénone est multipliée par 3,6. Nous pensons que ce fait expérimental s'explique facilement si l'on considère que la réaction de sulfonation n'est pas concurrente (9), mais précède la réaction d'acétylation. L'ion acétyl sulfate serait, en accord avec les résultats des expériences 2 et 4, uniquement un agent de sulfonation de l'anisol, mais, parallèlement à la réaction de sulfonation, il se formerait dans le milieu une espèce différente qui pourrait être l'acide carboxyméthane sulfonique, qui serait alors le catalyseur responsable de la réaction d'acétylation de l'anisol.

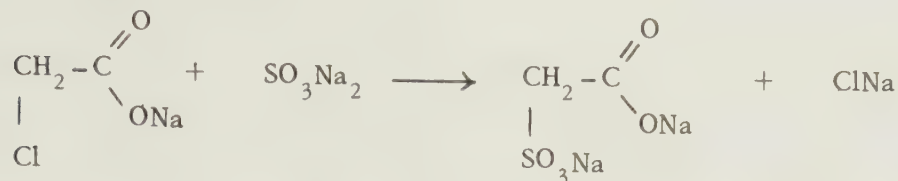
Nous avons montré en effet (expérience 8) qu'une solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique après chauffage, est susceptible d'acétyler l'anisol à 0°C, mais non de sulfoner ce composé même à température élevée. Or, cette solution, après avoir été chauffée ne contient plus d'ion acétyl sulfate. En effet, après hydrolyse et traitement au carbonate de baryum, on ne trouve pas de sulfate de baryum provenant de la décomposition de l'ion acétyl sulfate très facilement hydrolysable. Par contre, on trouve un sel de baryum qui serait d'après FRANCHIMONT (7), le carboxyméthane sulfonate de baryum.

Il est donc tout d'abord nécessaire de vérifier si effectivement c'est bien l'acide carboxyméthane sulfonique qui se forme dans ces solutions, et ensuite contrôler s'il ne se forme pas une autre espèce qui pourrait éventuellement être le catalyseur de la réaction d'acétylation.

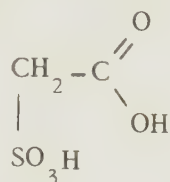
Formation de l'acide carboxyméthane sulfonique dans les solutions d'acide sulfurique et d'anhydride acétique.

L'acide carboxyméthane sulfonique est connu depuis très longtemps (77).

La méthode de synthèse utilisée :



l'analyse élémentaire du produit obtenu, l'étude de ses dérivés, son dosage en milieu aqueux (78-81) sont en accord avec la structure envisagée.



Pour confirmer cette structure, nous avons étudié son spectre RAMAN. Par la suite, nous avons comparé ce spectre à celui de l'acide obtenu par FRANCHIMONT (7), après chauffage des solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique.

L'acide carboxyméthane sulfonique préparé selon la méthode indiquée précédemment (en tenant compte des améliorations apportées par VIEILLEFOSSE (80) nous a permis d'obtenir sans difficultés le spectre ci-après. (Solution aqueuse à 0,178 mole d'acide pour 0,822 mole d'eau). Fréquences en cm^{-1} :

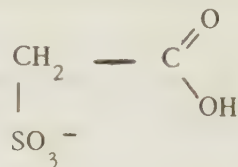
315 - 520	625	717	816	913	1041
δSO_3			$\nu \text{C-S}^{\epsilon}$	$\nu \text{C-C}$	νSO_3^-
1120	1207	1400	1732		3010
		δCH_2	$\nu \text{C=O}$		νCH_2

Le microdensitogramme de ce spectre est donné dans le tableau VI.

La présence des raies caractéristiques du groupement CH_2 , ainsi que celles des groupements C=O et $-\text{SO}_3^-$ permettent de confirmer la structure donnée à ce composé.

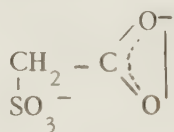
Les raies, à 1041 cm^{-1} , caractéristique du groupement sulfonique ionisé, et à 1732 cm^{-1} , caractéristique du groupement carbonyle, nous montrent qu'en solution

aqueuse, cet acide est à l'état d'ion carboxyméthane sulfonate.



Ceci confirme comme on pouvait s'y attendre, que l'acidité forte provient du groupement sulfonique qui se trouve totalement ionisé en solution aqueuse. En effet, si l'on ajoute à cette solution aqueuse, une quantité de soude équivalente à 1/2 neutralisation, on n'observe aucune modification du spectre Raman de cette solution.

Après neutralisation de la deuxième acidité, nous avons obtenu le spectre Raman de l'ion carboxylate méthane sulfonate.



Le spectre de cet ion (tableau VI) se compose des raies suivantes : (cm⁻¹)

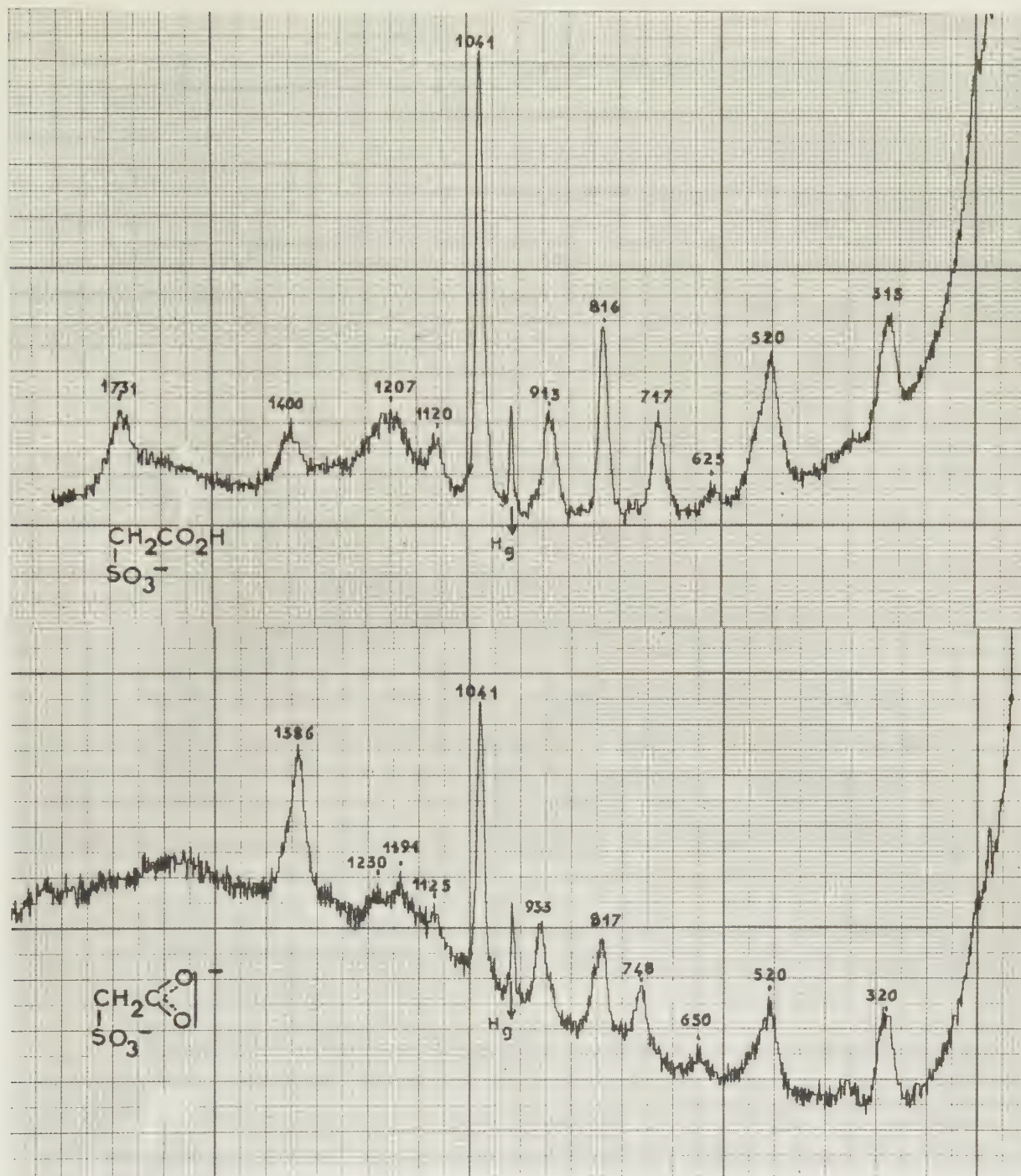
320 - 520	650	748	817	933	1042	1125	1191
δSO_3			$\nu \text{C-S}$	$\nu \text{C-C}$	νSO_3^-		$\delta \text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O}^- \\ \searrow \text{O} \end{array}$
1386	3010						
δCH_2	νCH_2						
$\nu \text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O}^- \\ \searrow \text{O} \end{array}$							

On note en effet dans ce spectre par rapport au précédent, la disparition de la raie à 1732 cm⁻¹ caractéristique du groupement carbonyle, et la formation de deux raies : une à 1386 cm⁻¹ qui masque celle à 1400 du groupement CH₂ et une à 1191 cm⁻¹. Ces deux raies sont caractéristiques des vibrations symétrique et antisymétrique du groupement carboxylate -CO₂⁻.

Un fait analogue se retrouve lors de la neutralisation de l'acide acétique avec formation de l'ion acétate (82).

Dans le but de vérifier l'hypothèse de FRANCHIMONT (7) nous avons par la méthode indiquée par cet auteur, et reprise par VAN PESKI (46), isolé l'acide obtenu par chauffage d'une solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique. (voir partie expérimentale).

TABLEAU VI

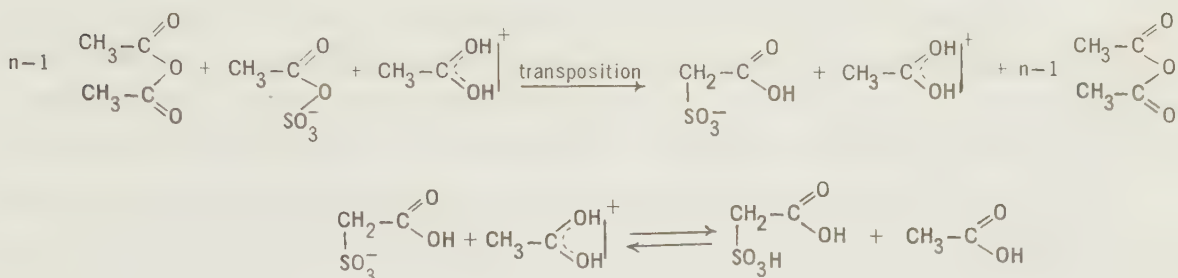


Le spectre Raman de la solution aqueuse de cet acide est identique à celui de l'ion carboxyméthane sulfonate.

Par conséquent, on peut donc confirmer l'hypothèse de FRANCHIMONT :

« Par chauffage d'une solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique, l'ion acétyl sulfate ou l'acide acétyl sulfurique instable se transpose en donnant l'ion carboxyméthane sulfonate, ou l'acide carboxyméthane sulfonique ».

(Ces deux espèces sont certainement en équilibre). Nous envisagerons ultérieurement - chapitre IV - le problème de la structure de ces solutions après transposition.



Une étude plus soignée de cette réaction (voir partie expérimentale) nous a montré qu'elle est totale (exempte de réactions secondaires) à condition d'utiliser des quantités d'anhydride acétique au moins trois fois supérieures à la quantité d'acide sulfurique. Ceci est toujours le cas dans les solutions utilisées pour provoquer l'acétylation. (La concentration en anhydride acétique est alors dix ou vingt fois plus importante que celle en acide sulfurique).

Ces derniers résultats nous montrent que le catalyseur de C-acétylation formé dans les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique est certainement l'acide carboxyméthane sulfonique.

Pour confirmer cette conclusion, nous avons montré premièrement, que l'acide carboxyméthane sulfonique (préparé par action du sulfite de sodium sur l'acide chloracétique) est effectivement capable de provoquer l'acétylation de l'anisol par l'anhydride acétique, dans les mêmes conditions que celles utilisées dans l'expérience 8 (tableau V).

Deuxièmement, nous avons mesuré en fonction de la température, la vitesse de formation de l'acide carboxyméthane sulfonique au cours de la transposition. Ceci nous a permis d'apporter des éléments quantitatifs à l'hypothèse selon laquelle, seules les réactions de transposition et de sulfonation sont concurrentes, et précèdent celle d'acétylation.

ETUDE CINETIQUE DE LA TRANSPOSITION.

MURRAY et KENYON (49) et par la suite JEFFERY et SATCHELL (76) ont montré que la vitesse de disparition de l'acide sulfurique dans des mélanges anhydride acétique - acide acétique suit une loi cinétique du premier ordre. La réaction est lente dans le cas où l'acide acétique est utilisé en quantité égale à l'anhydride acétique (à 40°C, $K=0,0019 \text{ mn}^{-1}$, ce qui correspond à une réaction totale après 32 heures). Cette vitesse augmente si l'on diminue la concentration en acide acétique ($K=0,053 \text{ mn}^{-1}$, pour une concentration en acide acétique égale à 10 % par rapport à l'anhydride acétique).

Les résultats de ces auteurs ne sont pas utilisables dans le cas qui nous intéresse, premièrement parce que toutes leurs mesures ont été réalisées à la même température (40°C), et deuxièmement en présence d'une importante quantité d'acide acétique. (Le solvant en général utilisé pour l'acétylation est l'anhydride acétique lui-même).

Nous avons donc repris ces mesures dans l'anhydride acétique comme solvant et à différentes températures dans le but de connaître en extrapolant la courbe d'Arrhénius, les constantes de vitesse de la transposition à 0°C et à 100°C. Ceci nous a permis de comprendre comment varie, en fonction de la température, la réactivité de ces solutions au cours de l'acétylation (tableau V).

De même que les auteurs précédents, nous avons obtenu des courbes cinétiques du premier ordre.

La progression des réactions a été suivie par dilatométrie après s'être assuré que cette technique était applicable à notre problème. Pour cela, nous avons repris une réaction déjà étudiée par MURRAY et KENYON, et pour laquelle ces auteurs donnent pour la constante de vitesse la valeur suivante :

$$K = 0,053 \text{ mn}^{-1}$$

Nous avons obtenu :

En exploitant nos données expérimentales par la méthode de GUGGENHEIM

$$K = 0,0539 \text{ mn}^{-1}$$

En exploitant nos données expérimentales par la méthode des moindres carrés

$$K = 0,0554 \pm 0,0005 \text{ mn}^{-1}$$

La concordance de ces valeurs nous a permis de considérer comme valable la méthode dilatométrique .

L'ordre de la réaction étant égal à un, on aurait pu penser pour cette raison que la constante expérimentale allait être indépendante de la concentration en acide sulfurique initialement introduit dans la solution. En effet, l'acide sulfurique étant transformé d'une façon pratiquement quantitative en ion acétyl sulfate, on pourrait penser que c'est cet ion qui se transpose et que la vitesse de cette réaction est déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{COOSO}_3^-]}{dt} = K_{\text{exp}} [\text{CH}_3\text{COOSO}_3^-]$$

En fait, ceci n'est pas vérifié. Nous avons en effet mesuré pour une température égale à 42,45°C, la constante de vitesse de transposition pour les solutions réalisées en ajoutant une quantité d'acide sulfurique comprise entre 0,0258 mole et 0,15525 mole pour 1 mole d'anhydride acétique. Les résultats obtenus sont exprimés dans le tableau VII .

TABLEAU VII

EXPERIENCES	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
(CH ₃ CO) ₂ O	1 mole	1 mole	1 mole	1 mole	1 mole
(H ₂ SO ₄)	0,15525	0,1035	0,0776	0,05175	0,02587
K _{exp} en mn-1	0,0982	0,1035	0,1134	0,1459	0,3155

Il est clair que la constante de vitesse est fonction de la concentration en acide sulfurique. Il semble donc, contrairement à l'hypothèse précédente, que ce n'est pas l'ion acétyl sulfate qui se transpose. On pourrait penser alors à l'acide acétyl sulfurique lui-même. Si cette hypothèse était exacte, sa concentration dans le milieu devrait croître en même temps que celle en acide sulfurique diminue. Or, un calcul simple semble nous prouver le contraire. Il paraît donc sur la base de ces faits expérimentaux, qu'il est difficile de prévoir la nature de l'espèce responsable de la transposition. Il nous semble toutefois que l'acide acétyl sulfurique soit tout de même plus probable que l'ion acétyl sulfate. Des hypothèses sur le mécanisme de cette réaction de transposition ont été proposées (9, 76) à un moment où la structure de l'acide carboxyméthane sulfonique ainsi formé n'était pas totalement justifiée et où l'existence de l'acide acétyl sulfurique était hypothétique .

A notre avis, pour comprendre le mécanisme de cette réaction, un travail beaucoup plus important que celui réalisé jusqu'à présent est nécessaire et devra être réalisé parallèlement à une étude de la réaction de sulfonation qui, comme nous le verrons, est concurrente à celle de transposition .

Provisoirement nous ne nous sommes pas attardés à ce problème dont la résolution ne nous a pas paru nécessaire à la compréhension du mécanisme de l'acétylation.

Notre travail a été poursuivi en étudiant la variation de la constante de vitesse de transposition en fonction de la température et en accord avec les résultats du tableau précédent en fonction de la concentration en acide sulfurique .

Nous avons donc repris les solutions du type 2, 4 et 5 du tableau VII et avons étudié les vitesses de transposition dans le cas de ces solutions, pour des températures comprises entre 30 et 60°C . Le schéma ci-après (fig. 1 courbes 2, 4 et 5) représente les résultats obtenus .

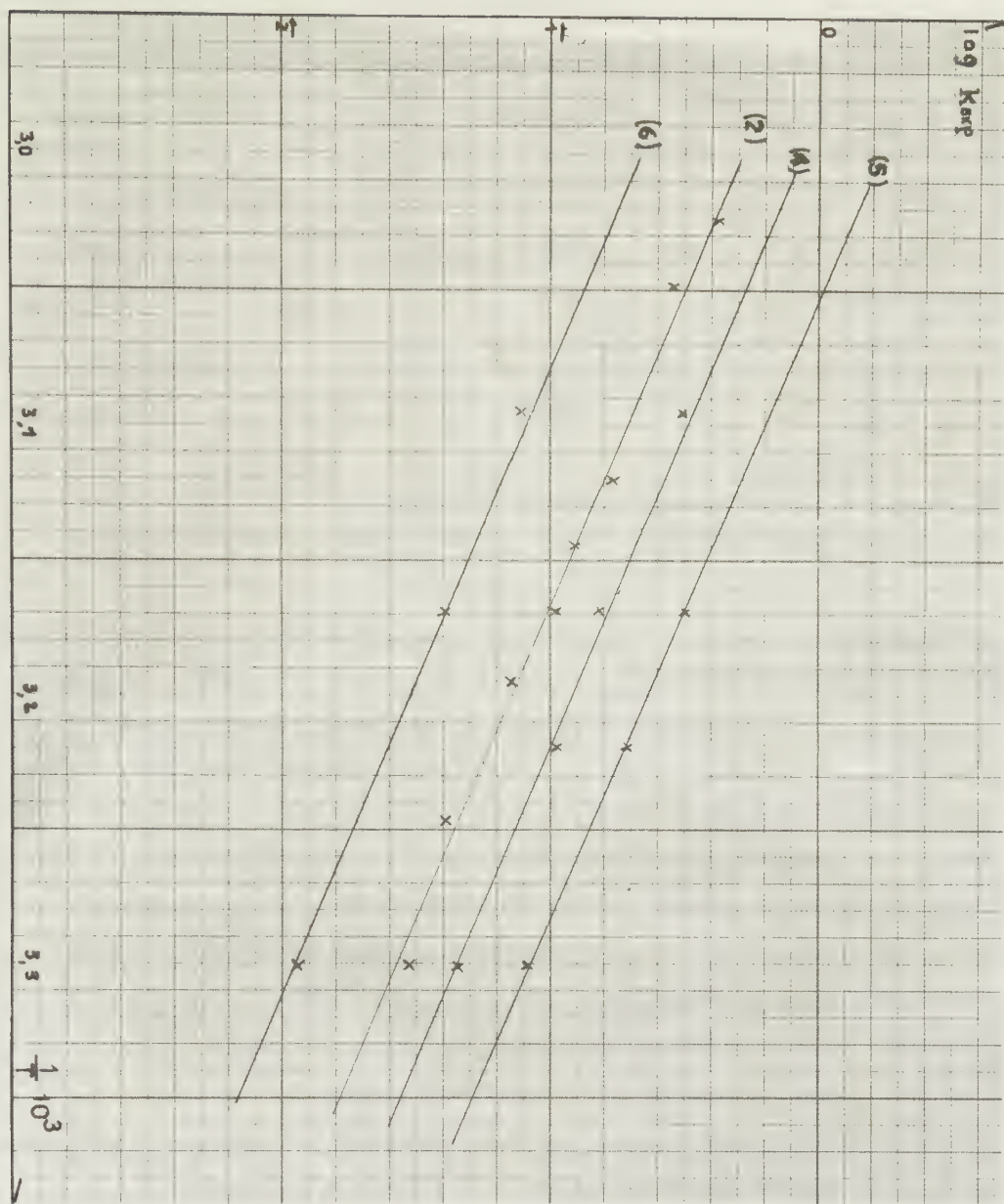


FIGURE 1

Nous avons porté sur ce schéma, $\log K$ en fonction de l'inverse de la température absolue. Les points correspondant à chaque type de solution sont correctement alignés, ce qui vérifie la loi d'Arrhénius.

Par extrapolation de ces droites, nous avons pu évaluer les valeurs de la constante de vitesse de transposition à 0 et 100°C.

On trouve par exemple pour les solutions N° 2 et N° 5 les valeurs représentées dans le tableau (VIII).

TABLEAU VIII

Solutions étudiées N°2 et N°5	Température	K_{mn}^{-1}	Temps de 1/2 réaction
$(CH_3CO)_2O$ 1 mole	100°C	8,51	4,8 secondes
H_2SO_4 0,1035 mole	0°C	0,001	11 h 30 mn
$(CH_3CO)_2O$ 1 mole	100°C	27,5	1,5 secondes
H_2SO_4 0,02587 mole	0°C	0,00275	4 h 10 mn

Modification de la constante de vitesse de transposition lorsque la réaction est réalisée en présence d'un composé aromatique.

Dans le but de savoir si l'introduction d'un composé aromatique au système anhydride acétique - acide sulfurique modifiait la valeur de la constante de vitesse de transposition, nous avons repris certaines expériences précédentes en présence de benzène. Nous avons montré au préalable que dans les conditions expérimentales utilisées, le benzène n'était pas acétylé, ni pratiquement pas sulfoné.

En effet, l'analyse à l'aide de la spectrographie UV du mélange $(CH_3 - CO)_2O$ 1 mole, H_2SO_4 0,1035 mole, benzène 0,260 mole porté à 50°C montre que 0,00035 mole d'acide benzène sulfonique et 0 mole d'acétophénone ont été formées pendant 40 minutes, temps après lequel la réaction de transposition est totale.

Dans ces conditions, la réaction de transposition est toujours d'ordre un, mais les constantes de vitesse sont plus faibles qu'en l'absence de benzène.

Nous notons en effet : (tableau IX)

TABLEAU IX

Solution étudiée	Température	K_{mn}^{-1}
$(CH_3CO)_2O$ 1 mole	50°C	0,0788
H_2SO_4 0,1035 mole	42° 5	0,041
C_6H_6 0,260 mole	30°C	0,0121

Ces résultats sont consignés sur le schéma précédent (fig. 1 courbe 6). Les temps de 1/2 réaction correspondant à 0°C et 100°C sont alors de 60 heures et 2 minutes.

Si l'on remplace le benzène par un composé aromatique plus réactif, il n'est plus possible de négliger la réaction de sulfonation, ni celle d'acétylation, et nous ne pouvons prétendre connaître dans ces conditions la constante de vitesse de transposition. Nous avons montré toutefois dans le cas de réaction suivante : $(CH_3CO)_2O$ 1 mole, H_2SO_4 0,1035 mole, anisol 0,25 mole, qu'il n'y a plus d'ion acétyl sulfate dans la solution après un temps réactionnel de 10 minutes à 50°C.

En effet, dans les eaux de décomposition de cette solution, on ne trouve pas d'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryum lorsqu'on les traite par du chlorure de baryum. Par conséquent, dans ces conditions, la vitesse de la réaction de transposition est du même ordre que celle mesurée précédemment en l'absence de composé aromatique.

De ce qui précède, il est donc possible de confirmer quantitativement les hypothèses suivantes, faites préalablement.

« Lors de l'acétylation de l'anisol par une solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique, la présence de l'acide carboxyméthane sulfonique est absolument nécessaire pour que la réaction se produise ».

Ainsi, dans l'expérience 5 (tableau V), nous avons vu que les solutions préparées à 0°C d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique n'acétylent ni ne sulfonent l'anisol à cette température pendant un temps réactionnel égal à 30 minutes. Les expériences 1 et 3 confirment ce résultat. Ceci s'explique puisque l'on sait que l'ion acétyl sulfate ou l'acide acétyl sulfurique en équilibre est stable dans ces conditions.

En effet, à 0°C, la constante de vitesse de formation de l'acide carboxyméthane sulfonique est égale à 10^{-3} mn⁻¹, ce qui correspond à un temps de 1/2 réaction de 11,5 heures. Un calcul simple,

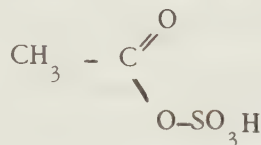
$$Kt = 10^{-3} \cdot 30 = 2,303 \log \frac{a_0}{a_0 - x}$$

montre qu'après le temps réactionnel de 30 minutes à 0°C, il y a moins de 3 % d'ions acétyl sulfate (ou acide acétyl sulfurique) transposés en acide carboxyméthane sulfonique. Ceci est négligeable et permet de comprendre aisément que la concentration en p-méthoxyacétophénone formée dans ces conditions ne soit pas appréciable, d'autant plus qu'à cette température, la vitesse de formation de la cétone est faible. (voir chapitre V).

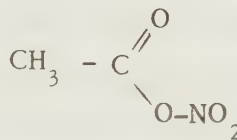
Nous avons vu également (expériences 6 et 7 tableau V), que si l'on opère à 80°C avec une solution contenant un excès d'anhydride acétique, par rapport à l'acide sulfurique, lorsqu'on passe d'un temps réactionnel de 6 à 15 minutes, la concentration en acide p-méthoxybenzène sulfonique ne varie pas, alors que celle en p-méthoxyacétophénone est multipliée par 3,6. Or, à 80°C, la constante de vitesse de transposition est égale à 1 mn^{-1} , ce qui correspond à un temps de 1/2 réaction de 42 secondes et par conséquent après un temps réactionnel égal à 6 minutes, 99,8 % d'ions acétyl sulfate ont été transposés en acide carboxyméthane sulfonique. On ne tient pas compte dans cette évaluation de la réaction de sulfonation de l'anisol, qui ne fait qu'accélérer l'élimination des ions acétyl sulfate du milieu. Pendant ces 6 premières minutes de la réaction, l'ion acétyl sulfate ou plus probablement l'acide acétyl sulfurique a donc réagi de façon concurrente, pour sulfoner l'anisol d'une part, et pour se transposer en acide carboxyméthane sulfonique d'autre part. Après 6 minutes, la transposition est terminée, il n'y a plus d'ion acétyl sulfate ou d'acide acétyl sulfurique dans le milieu. Par conséquent, la sulfonation de l'anisol est également terminée comme on le constate. A ce moment, la concentration en acide carboxyméthane sulfonique est maximum, et la vitesse d'acétylation est également maximum. En effet, on multiplie le rendement par 3,6 en multipliant seulement par 2,5 le temps réactionnel. Le fait que l'acide carboxyméthane sulfonique est un excellent catalyseur d'acétylation dans ces conditions, est d'ailleurs confirmé par l'expérience 8, tableau V. De même le fait que l'ion acétyl sulfate ou plus probablement l'acide acétyl sulfurique en équilibre n'est pas capable de provoquer l'acétylation de l'anisol, mais est uniquement un agent responsable de la sulfonation de ce composé, est également confirmé par les expériences 2 et 4 tableau V. Dans ces expériences où l'anhydride acétique n'est pas en excès par rapport à l'ion acétyl sulfate ou à l'acide acétyl sulfurique, il n'a pas été possible même dans des conditions sévères (100°C) d'obtenir la p-méthoxyacétophénone. Seul, l'acide p-méthoxybenzène sulfonique a été synthétisé.

Ce résultat a d'ailleurs fait l'objet d'un brevet déposé par H. FRIESE (8) (cf introduction) selon lequel il est possible en dehors de toute réaction secondaire de sulfoner l'anisol ou des composés analogues à partir du mélange équimoléculaire anhydride acétique - acide sulfurique, préparé de telle sorte que sa température ne dépasse pas 0° C .

On peut considérer actuellement à la suite des résultats précédents que l'agent responsable de cette réaction est l'acide acétyl sulfurique ou anhydride mixte acétyl sulfurique (I). Sa structure est analogue à celle de l'anhydride mixte de l'acide nitrique et de l'acide acétique. (nitrate d'acétyle II). Le comportement de ces deux anhydrides est d'ailleurs analogue.



(I)



(II)

Il est connu en effet que le nitrate d'acétyle est uniquement un agent de nitration (83). Dans tous les cas, la réaction se situe au niveau de la liaison oxygène-azote. De la même façon, dans le cas de l'acide acétyl sulfurique la réaction a lieu toujours au niveau de la liaison oxygène-soufre, que ce soit dans le cas de la sulfonation de l'anisol ou de la transposition que l'on peut considérer comme une sulfonation interne. En aucun cas, il n'a été possible de mettre en évidence une réaction d'acétylation à partir de ces composés.

On peut donc conclure que lors de l'acétylation de l'anisol par une solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique :

« Les réactions de transposition et de sulfonation sont concurrentes et précèdent celle d'acétylation catalysée par l'acide carboxyméthane sulfonique ».

Cette conclusion nous permet d'expliquer un certain nombre de faits expérimentaux relevés dans la littérature.

Pour provoquer la C-acétylation à l'aide d'une solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique, on ajoute généralement l'acide sulfurique au mélange des deux autres constituants, ce qui provoque un dégagement exothermique et une élévation de la température du milieu au delà de 100°C. CORRIU (9) signale par exemple, que la réaction d'acétylation de l'anisol est alors terminée après 3 minutes, mais qu'elle est toujours souillée par une réaction parasite de sulfonation. Ceci s'explique facilement puisque l'on sait qu'à 100°C, le temps de 1/2 vie de la réaction de transposition est de

l'ordre de la seconde. Par conséquent, les deux réactions concurrentes de sulfonation et de transposition sont terminées environ après 20 secondes et par la suite la p-méthoxyacétophénone est formée.

Nous avons indiqué précédemment (cf introduction) que DOUMANI et CUNEO (10) ont proposé dans un brevet un catalyseur de C-acétylation préparé à partir de l'acide sulfurique, mais ne provoquant pas de sulfonation. Ce catalyseur est obtenu en chauffant entre 50 et 100°C une solution contenant 1 mole d'acide sulfurique dans 3 à 10 moles d'anhydride acétique. Il est clair à présent que ce catalyseur n'est autre que l'acide carboxyméthane sulfonique.

On peut donc proposer une méthode pour éliminer de la réaction d'acétylation, la réaction parasite de sulfonation : (cf. expérience 8, tableau V).

1°) ajouter tout d'abord et rapidement, l'acide sulfurique à l'anhydride acétique, de façon à ce que la température du milieu atteigne environ 80°C.

2°) maintenir cette température pendant environ 10 minutes.

3°) contrôler la fin de la réaction de transposition en hydrolysant un échantillon de cette solution, et en vérifiant à l'aide de CO_3Ba , qu'il n'y a plus d'ion sulfate dans les eaux de décomposition.

4°) ajouter alors le composé à acétyler.

Ainsi, lors d'une C-acétylation par une solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique, l'acide sulfurique se transforme tout d'abord totalement en acide acétyl sulfurique qui se comporte exclusivement comme un agent de sulfonation.

En ce qui concerne l'acétylation, le rôle de l'acide sulfurique consiste uniquement à former l'acide carboxyméthane sulfonique, lequel est le véritable catalyseur d'acétylation.

CHAPITRE IV

NATURE ET STRUCTURE DE L'AGENT D'ACYLATION

A la suite des résultats du chapitre précédent, bien que l'on ait progressé dans l'élucidation du mécanisme envisagé, on est bien amené à se demander comment intervient l'acide carboxyméthane sulfonique en tant que catalyseur d'acétylation.

Ainsi, se trouve posé à nouveau le problème de savoir si cet acide protonique sert uniquement à donner un anhydride dissymétrique ou mixte, ou bien s'il est simplement un générateur d'ion acétylium.

Pour aborder ce problème on est donc inévitablement amené à envisager l'étude de la composition des solutions d'acide carboxyméthane sulfonique dans l'anhydride acétique. Les spectres Raman de ces solutions, obtenues après transposition, ont un fond continu très important qui rend toute observation impossible. Par conséquent, nous avons été conduits à opérer par analogie et à étudier un système voisin : acide méthane sulfonique - anhydride acétique.

Ce système est comparable au précédent autant à cause de l'analogie de structure qui existe entre les acides méthane sulfonique et carboxyméthane sulfonique, que de celle de leur comportement vis-à-vis de l'acétylation de l'anisol. En effet, une solution d'acide méthane sulfonique dans l'anhydride acétique provoque l'acétylation de l'anisol dans les mêmes conditions (0°C) qu'une solution d'acide carboxyméthane sulfonique dans l'anhydride acétique.

Structure des solutions d'acide méthane sulfonique et d'anhydride acétique.

Les spectres Raman des solutions obtenues en mélangeant respectivement 0,5 - 1 - 2 - 3 et 4 moles d'anhydride acétique à 1 mole d'acide méthane sulfonique, sont donnés dans le tableau (X) et dans la partie expérimentale (tableau XVIII).

Nous avons constaté (tableau XVIII) au fur et à mesure que croît la quantité d'anhydride acétique, la disparition des raies caractéristiques de l'acide méthane sulfonique. Ainsi, dans le spectre de la solution réalisée à partir de quatre moles d'anhydride acétique pour une mole d'acide méthane sulfonique, cet acide n'est plus caractérisé que par la raie à 766 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'allongement de la liai-

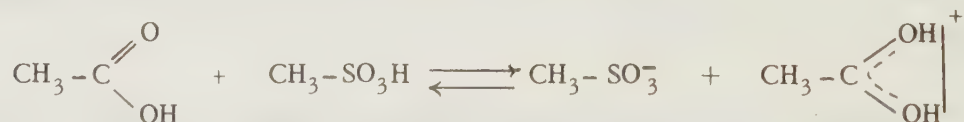
son C-S . Cette raie s'est déplacée progressivement depuis 772 cm^{-1} , position qu'elle occupe dans le cas de l'acide méthane sulfonique anhydre (64) .

Si l'on augmente encore la proportion en anhydride acétique (5 moles), la raie à 766 cm^{-1} n'est plus visible. En même temps que ces raies disparaissent, d'autres apparaissent dans les spectres de ces solutions :

Tout d'abord celles à 618 et 900 cm^{-1} , très nettement visibles dans le spectre de la solution équimoléculaire. Nous avons attribué ces raies à l'acide acétique. Ce sont en effet les plus intenses de ce composé. Nous en avons confirmé la formation en montrant d'une part que les spectres IR des solutions étudiées présentent une bande d'absorption à 1718 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'allongement du groupement carbonyle de l'acide acétique et d'autre part qu'il est possible d'en distiller sous vide l'acide acétique formé sans modifier leur température .

Outre ces deux raies à 618 et 900 cm^{-1} apparaissent également celles à 300 , 325 , 398 , 496 , 520 , 625 , 720 , 1200 cm^{-1} , qu'il est impossible à priori d'attribuer à l'une quelconque des espèces connues jusqu'à présent, que ce soit l'anhydride acétique, l'acide méthane sulfonique, l'acide acétique, ainsi que les ions acétylium ou méthane sulfonate. En ce qui concerne ce dernier une raie à 1050 cm^{-1} , caractéristique d'un groupement sulfonate et par conséquent dans ce cas de l'ion méthane sulfonate, apparaît dans le spectre de la solution contenant un gros excès d'acide méthane sulfonique ($\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$ 1 mole, $(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{O}$ 0,5 mole). Or, dès que l'on augmente la concentration en anhydride acétique, cette raie disparaît du spectre de la solution .

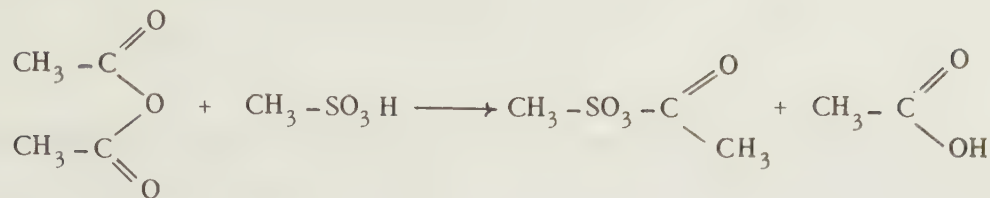
Par conséquent, s'il est probable que l'ion méthane sulfonate se forme dans ce cas particulier, on peut penser que c'est au cours de la réaction bien connue (48) entre l'acide méthane sulfonique en excès et l'acide acétique .



Ainsi, lorsqu'on réalise un mélange d'anhydride acétique et d'acide méthane sulfonique, il apparaît dans les solutions, de l'acide acétique et une espèce dont le spectre de vibration très complexe, possédant des fréquences de vibration basses (300 , 325 cm^{-1}), n'est pas compatible avec les ions acétylium ou méthane sulfonate, mais plutôt avec une molécule organique plus complexe, plus lourde .

Ceci peut être interprété en accord avec l'équation générale de formation des

anhydrides mixtes par la réaction suivante :



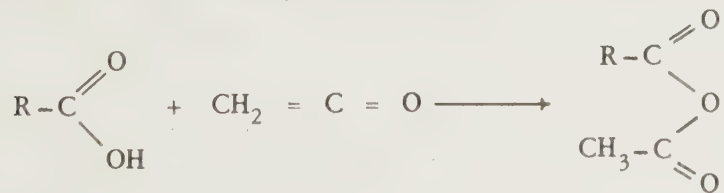
Selon cette hypothèse, l'espèce formée au cours de la réaction serait donc l'anhydride méthane sulfonique acétique .

Afin de confirmer ce point de vue, nous avons préparé cet anhydride dissymétrique par une voie différente et avons étudié son spectre de vibration .

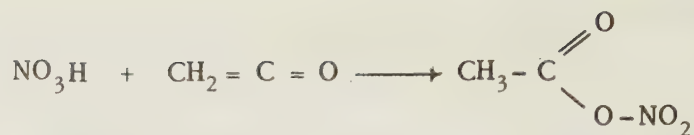
— SPECTRE DE VIBRATION DE L'ANHYDRIDE METHANE SULFONIQUE ACETIQUE.

Pour préparer l'anhydride méthane sulfonique acétique, la méthode utilisée par BARONI (84) (action du chlorure de méthane sulfonyle sur l'acétate de sodium en tube scellé à 200° C), ne nous a pas donné les résultats indiqués par cet auteur, qui nous paraissent d'ailleurs contestables. Par action de l'acétate d'argent sur le chlorure de méthane sulfonyle dans le xylène comme solvant, nous avons obtenu un produit qui, par distillation sous pression réduite, nous a donné quantitativement l'anhydride acétique et l'anhydride méthane sulfonique. Ces résultats sont en accord avec ceux rencontrés dans la littérature, relatifs au comportement des anhydrides dissymétriques en général. Il est connu en effet, (85-91) que les anhydrides dissymétriques, même plus stables que celui-ci, c'est-à-dire formés à partir de deux acides de force voisine, ont la propriété de se réarranger en deux anhydrides symétriques au cours d'une distillation .

En dernier lieu, pour préparer l'anhydride méthane sulfonique acétique, nous avons fait réagir à basse température -10°C le cétène sur l'acide méthane sulfonique. Cette réaction a été souvent utilisée (92-95) pour préparer les anhydrides de l'acide acétique et des acides carboxyliques supérieurs .



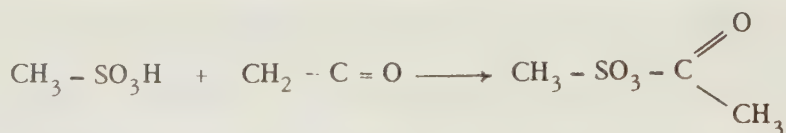
Un procédé identique a été également utilisé pour préparer le nitrate d'acétyle (96).



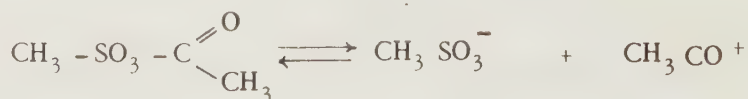
Nous avons donc fait réagir une quantité stoechiométrique de cétène et d'acide méthane sulfonique en solution dans l'éther éthylique. Nous donnons dans le tableau XI le spectre Raman du mélange réactionnel, mais également ceux de l'éther éthylique et d'une solution d'acide méthane sulfonique dans l'éther éthylique pour montrer qu'il n'y a aucune interaction entre ces deux constituants. Quant au spectre Raman du cétène, il a été étudié (97) et se présente de la façon suivante :

510-599	715	1130	1386	1895	2049
$\delta \text{ C}=\text{C}=\text{O}$	$\delta \text{ CH}_2$ hors du plan	$\nu \text{ C}=\text{C}=\text{O}$	$\delta \text{ CH}_2$		$\nu \text{ C}=\text{C}=\text{O}$
2952	3015				
$\nu \text{ CH}$	$\nu \text{ CH}$				

Dans le spectre Raman du mélange réactionnel, on note l'absence des raies caractéristiques du cétène et de l'acide méthane sulfonique. Ceci prouve par conséquent que ces deux composés ont réagi quantitativement :



On pourrait penser qu'après sa formation, l'anhydride dissymétrique est partiellement dissocié en ions acétylium et méthane sulfonate .



Or, aucune raie dans le spectre précédent, ne peut être attribuée à l'un de ces deux ions. Nous pouvons donc considérer que l'anhydride méthane sulfonique acétique est stable dans ces conditions et que son spectre Raman se compose des raies suivantes :

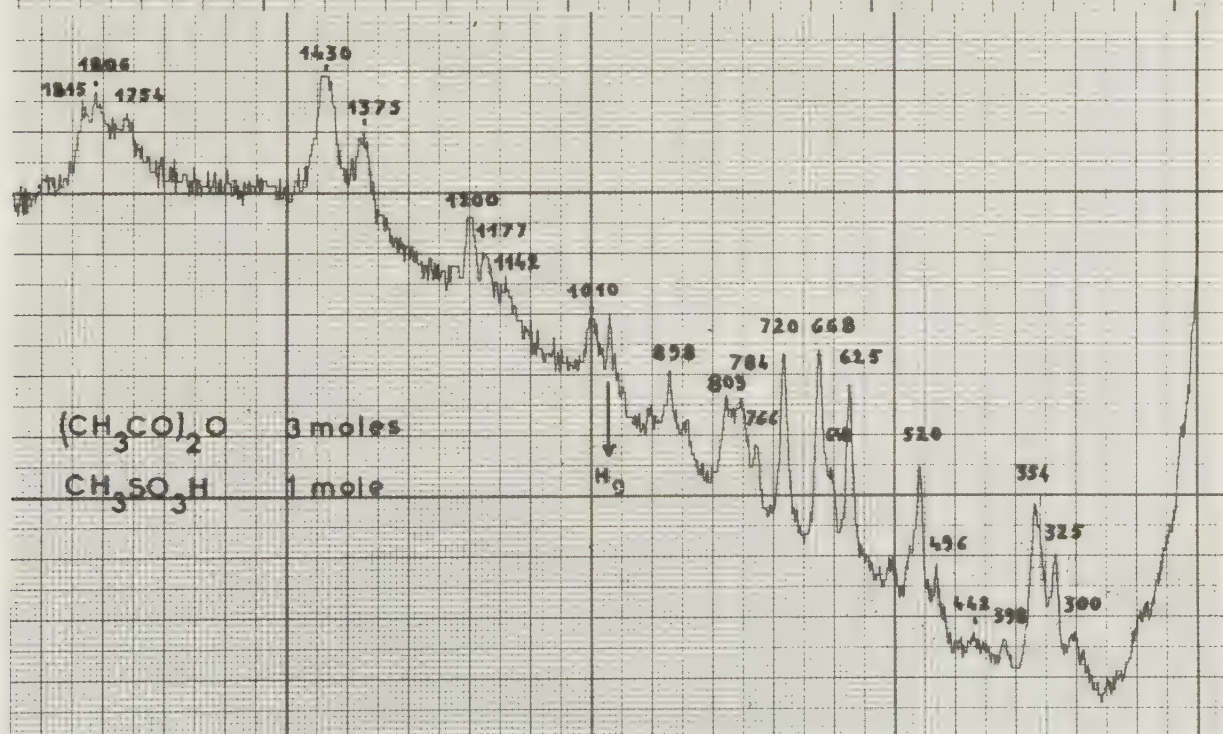
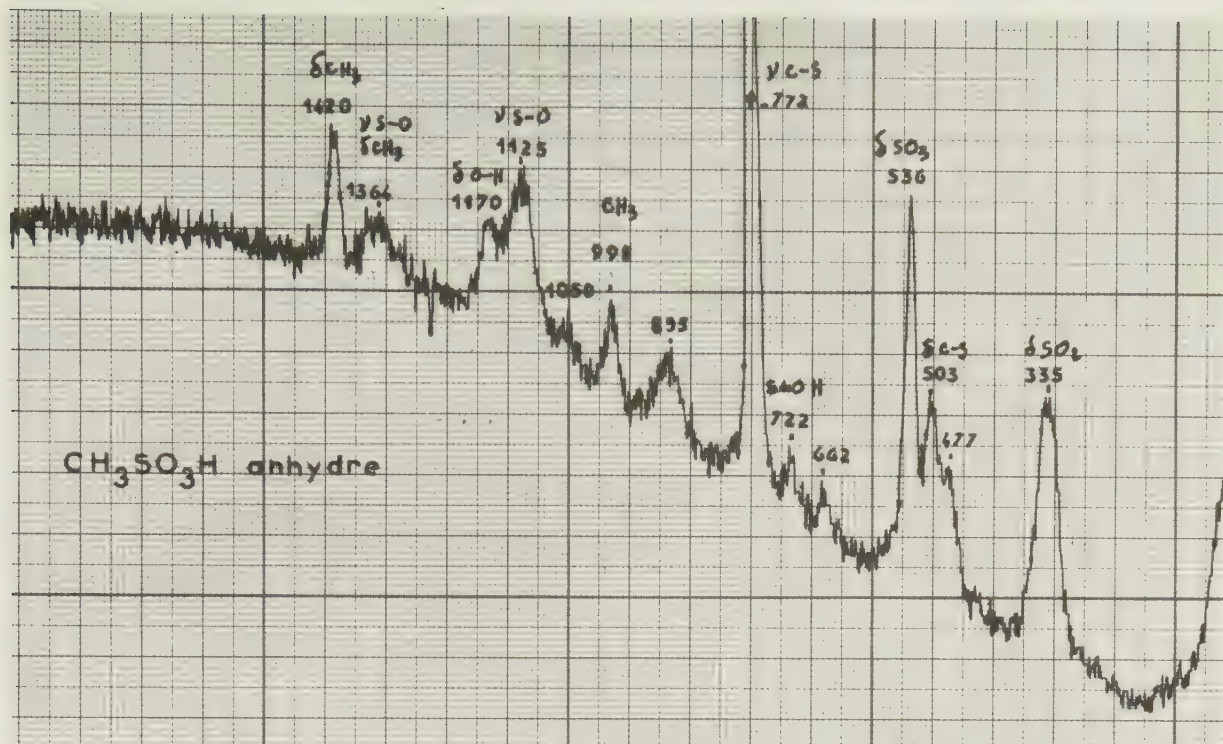
300 - 325 - 342	398	497 - 520	625	720
δ SO ₃		δ SO ₃		ν C-S
791	1200	1379 - 1430	1815	2950 - 3020
ν SO		δ CH ₃	ν C=O	δ CH ₃

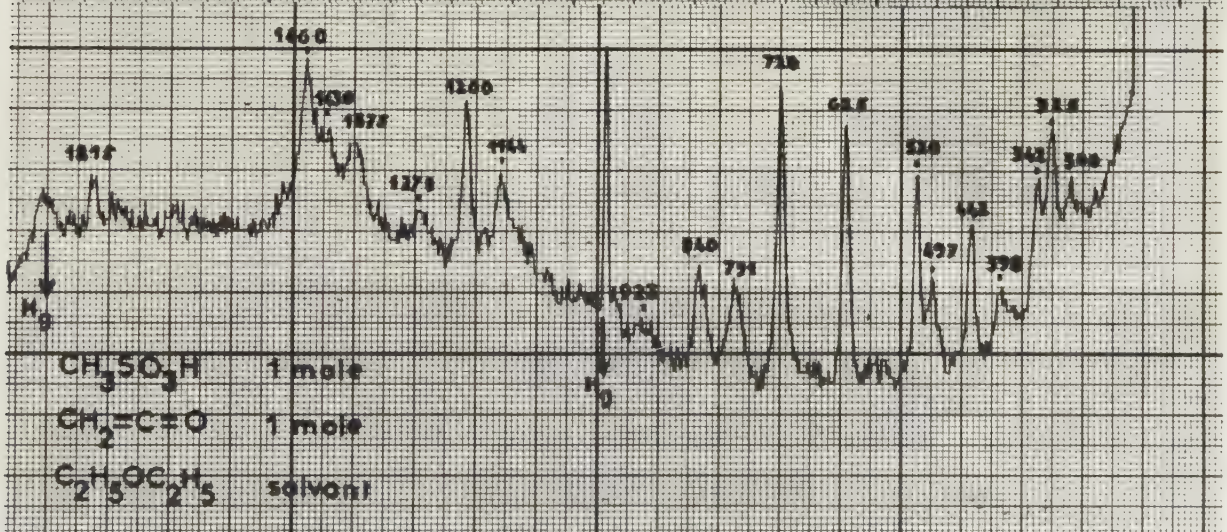
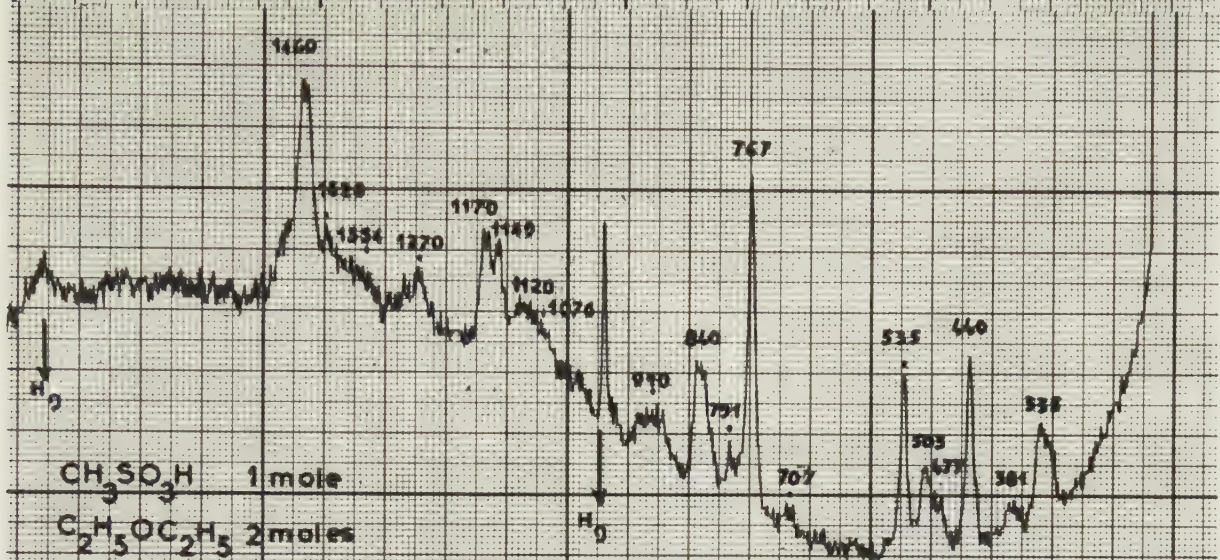
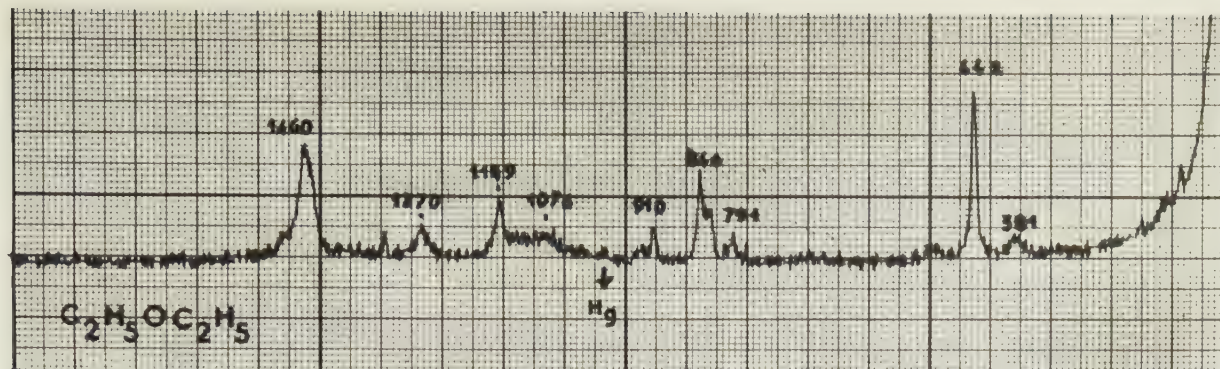
L'attribution des raies de ce spectre a été faite par analogie avec celles de l'ion acétyl sulfate et de l'acide méthane sulfonique. Les données ainsi obtenues confirment la structure de ce composé .

A la suite de ce résultat, il est possible de reprendre l'étude des spectres des solutions d'acide méthane sulfonique dans l'anhydride acétique et de confirmer l'hypothèse envisagée précédemment. Nous avons reproduit dans les tableaux (X) et (XI), les spectres Raman de l'anhydride dissymétrique méthane sulfonique acétique en solution dans l'éther et celui de la solution contenant trois moles d'anhydride acétique pour une mole d'acide méthane sulfonique. Dans ce dernier spectre, on trouve d'une part les raies caractéristiques de l'anhydride acétique (354 - 648 - 668 - 784 - 803 - 1010 - 1375 - 1430 - 1754 - 1815) celles, à 766 cm⁻¹ caractéristique de l'acide méthane sulfonique qui n'a pas réagi et à 898 cm⁻¹ que nous avons précédemment attribuée à l'acide acétique et d'autre part, celles à 300 - 325 - 398 - 496 - 520 - 625 - 720 - 1200 cm⁻¹ qui toutes appartiennent au spectre de l'anhydride mixte méthane sulfonique acétique. Une seule raie du spectre de ce composé n'est pas visible dans ces conditions : celle à 342 cm⁻¹ qui se trouve masquée par la raie à 354 cm⁻¹ de l'anhydride acétique .

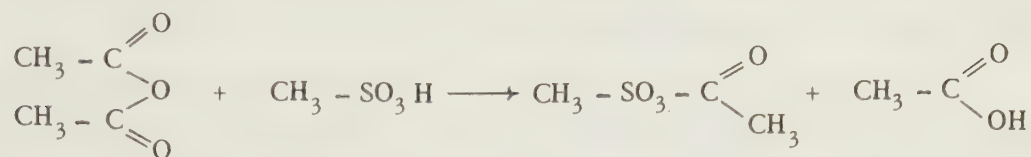
Il est difficile de distinguer dans ce spectre, la superposition des raies caractéristiques des groupements carbonyles attribuables à l'acide acétique, à l'anhydride acétique et à l'anhydride méthane sulfonique acétique. Les résultats obtenus par spectrographie IR sont beaucoup plus nets dans ce domaine. Nous avons en effet étudié, le spectre IR dans la région 1600 - 1900 cm⁻¹ de la même solution et avons noté une bande d'absorption à 1716 cm⁻¹ caractéristique de l'acide acétique, deux bandes à 1758 et 1826 cm⁻¹ caractéristiques de l'anhydride acétique, et une bande à 1806 cm⁻¹ que l'on retrouve dans les spectres IR de l'anhydride dissymétrique, préparé par action du cétène sur l'acide méthane sulfonique .

Ainsi, le spectre de vibration d'une solution d'acide méthane sulfonique dans l'anhydride acétique apparaît donc, uniquement, comme la superposition des spectres de l'anhydride acétique et de l'acide méthane sulfonique qui n'ont pas réagi, et des



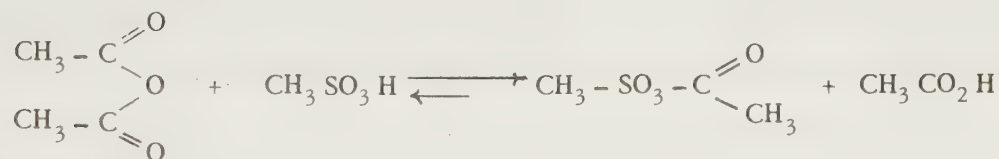


spectres de l'acide acétique et de l'anhydride mixte méthane sulfonique acétique. Nous pouvons par conséquent écrire l'équation suivante :



Plusieurs problèmes se posent alors : tout d'abord savoir si cette réaction est équilibrée, ensuite déterminer sa vitesse et étudier la stabilité de la solution obtenue.

Dans le but de savoir si cette réaction est équilibrée, nous avons étudié la solution réalisée à partir de cinq moles d'anhydride acétique et une mole d'acide méthane sulfonique. Dans le spectre Raman de cette solution, les raies de l'acide méthane sulfonique ne sont pas visibles, celle à 766 cm^{-1} , la plus intense de ce composé a totalement disparu. Ceci montre par conséquent que la réaction est déplacée vers la droite et que la concentration en acide méthane sulfonique qui n'a pas réagi est trop faible pour pouvoir être décelée à l'aide de la spectrographie Raman. A cette solution nous avons ajouté successivement 1, 2 et 3 moles d'acide acétique. La raie à 766 cm^{-1} de l'acide méthane sulfonique est alors présente dans le spectre Raman des solutions obtenues, son intensité croît en même temps que la concentration en acide acétique. Ceci permet donc de conclure que la réaction de l'acide méthane sulfonique sur l'anhydride acétique est équilibrée, puisque l'addition d'acide acétique déplace l'équilibre vers la gauche.

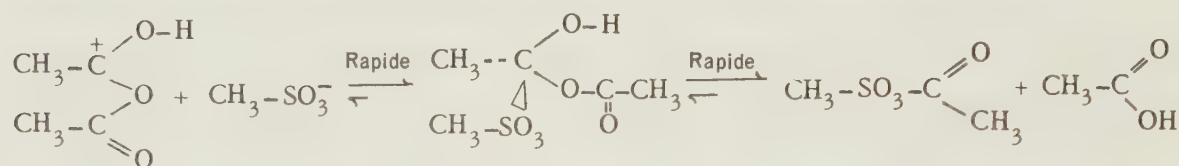


Pour étudier la vitesse de formation et la stabilité de ces solutions, nous avons préparé, à partir de composés préalablement refroidis à une température de -20°C , une solution d'acide méthane sulfonique dans l'anhydride acétique. Le spectre IR de cette solution a été étudié dans la région comprise entre 1600 et 1900 cm^{-1} , immédiatement après la formation de la solution, et nous pouvons considérer qu'entre le moment où cette solution a été préparée et le moment où la portion correspondante du spectre a été enregistrée, il s'est écoulé 1 minute. Nous avons ensuite étudié le spectre de cette même solution deux jours après sa préparation, et enfin après chauffage à 100°C . Dans

tous les cas, les spectres se sont révélés identiques .

Ceci indique d'une part, que la vitesse de la réaction de l'acide méthane sulfonique sur l'anhydride acétique est rapide, même à -20°C , et d'autre part, que ces solutions après leur formation, sont stables .

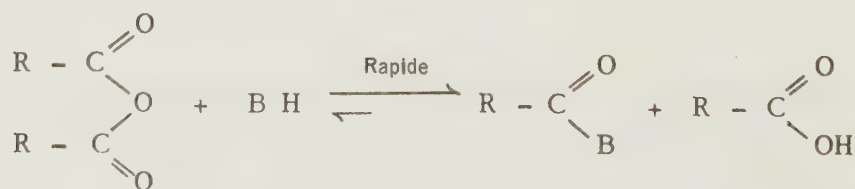
L'étude du mécanisme de formation de cet anhydride dissymétrique n'a pas été abordée. On peut toutefois à ce sujet se reporter aux hypothèses formulées dans le chapitre II, à propos de la formation de l'ion acétyl sulfate. Un mécanisme semblable peut être envisagé .



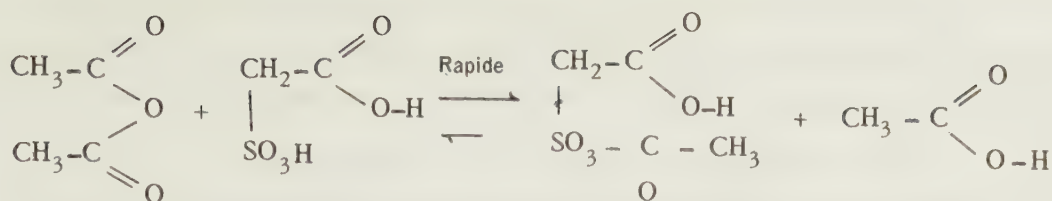
Solutions d'acide carboxyméthane sulfonique et d'anhydride acétique.

Nous avons vu que l'action des acides nitrique, chlorhydrique et trifluoracétique, sur l'anhydride acétique conduit à la formation des anhydrides mixtes, nitrate d'acétyle, chlorure d'acétyle et trifluoracétate d'acétyle. Nous venons de montrer que cette réaction peut être étendue au cas des acides sulfoniques tels que l'acide sulfurique et méthane sulfonique. Il nous paraît donc possible de généraliser cette réaction et d'écrire :

« Lorsqu'un acide, à condition que ce soit un acide protonique, réagit sur un anhydride d'acide carboxylique, il se forme en équilibre avec les produits de départ, un anhydride dissymétrique et l'acide carboxylique correspondant » .



En ce qui concerne les solutions d'acide carboxyméthane sulfonique et d'anhydride acétique, on pourrait donc se contenter de cette généralisation pour conclure à la formation de l'anhydride carboxyméthane sulfonique acétique, selon la réaction :



Toutefois, pour ne rien laisser au hasard, nous avons essayé d'apporter des preuves supplémentaires. Or, ainsi que nous avons vu au début de ce chapitre, les solutions d'acide carboxyméthane sulfonique dans l'anhydride acétique, obtenues après transposition, ont un fond continu important. Pour cette raison il ne nous a pas été possible d'obtenir leur spectre Raman. Nous avons alors à partir d'acide carboxyméthane sulfonique cristallisé et d'anhydride acétique, préparé des solutions du même type. Malheureusement, pour les mêmes raisons, nous n'avons pas non plus, pu obtenir leur spectre Raman. Une étude IR a alors été réalisée dans les régions $800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ et $1600 - 2600 \text{ cm}^{-1}$.

Le spectre IR de l'acide carboxyméthane sulfonique en solution aqueuse présente une bande d'absorption à 1050 cm^{-1} caractéristique de l'ion sulfonate. Or, dans le spectre IR d'une solution d'acide carboxyméthane sulfonique dans l'anhydride acétique, nous avons noté l'absence de cette bande d'absorption de même que l'absence de toute bande d'absorption dans la région $2100 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ qui aurait pu être expliquée par la présence d'ion acétylium.

Ceci montre par conséquent que l'anhydride dissymétrique carboxyméthane sulfonique acétique qui ne peut qu'être formé dans ces solutions, étant donné leur réactivité, n'est pas dissocié en ions acétylium et carboxyméthane sulfonate.

Contrairement au cas des solutions étudiées précédemment ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, $\text{CH}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}$) il ne nous a pas été possible dans la région $1600 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ de mettre en évidence la présence du groupement carbonyle de l'anhydride carboxyméthane sulfonique acétique.

Il n'est pas impossible que cette absorption soit masquée par celles de l'anhydride acétique, de l'acide acétique ou du groupement carboxyle de l'anhydride carboxyméthane sulfonique acétique.

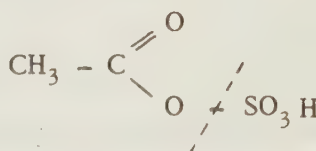
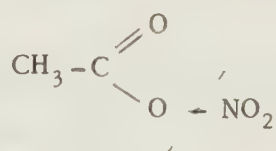
Ainsi, bien que nous n'ayons pas apporté la preuve absolue, il ne fait aucun doute que ces solutions renferment l'anhydride mixte carboxyméthane sulfonique acétique.

Ceci sera confirmé dans le V^{ème} chapitre, dans lequel on notera des résultats analogues pour les cinétiques de C-acétylation des composés aromatiques, par les solutions des acides méthane sulfonique ou carboxyméthane sulfonique dans l'anhydride acétique .

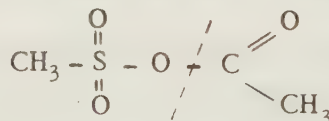
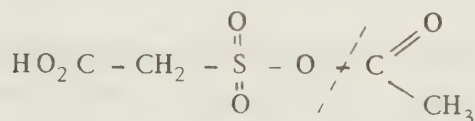
En conclusion, lors d'une C-acétylation par de telles solutions, l'agent transporteur du groupement acétyle est soit l'anhydride méthane sulfonique acétique, soit l'anhydride carboxyméthane sulfonique acétique, aucune autre espèce présente n'étant capable de provoquer cette réaction .

Le comportement de ces anhydrides dissymétriques est ainsi considérablement différent de ceux envisagés précédemment : (nitrate d'acétyle et acétyl sulfurique) .

Nous avons vu en effet que ces derniers sont uniquement des agents nitrant ou sulfonant vis-à-vis des composés aromatiques. Dans tous les cas la réaction a lieu au niveau de la liaison oxygène-azote ou oxygène-soufre :



alors que dans le cas présent des anhydrides dissymétriques carboxyméthane sulfonique acétique et méthane sulfonique acétique :



la réaction a lieu dans tous les cas au niveau de la liaison oxygène carbone .

Cette différence de comportement pose à elle seule un problème important. Il ne nous sera pas possible pour l'instant d'apporter une réponse à cette question. Il est probable qu'il sera nécessaire de l'aborder dans le cas moins limite du trifluoracétate d'acétyle qui acétyle ou trifluoracétyle suivant la force du nucléophile en présence. (31)

CHAPITRE V

MECANISME DE LA C-ACYLATION PAR LES ANHYDRIDES MIXTES CARBOXYLIQUES SULFONIQUES

Etant donné les résultats précédents, le problème important à résoudre est de savoir par quel processus les anhydrides dissymétriques méthane sulfonique acétique et carboxyméthane sulfonique acétique réagissent sur les composés aromatiques pour former une cétone .

En faisant réagir successivement les solutions d'acide méthane sulfonique dans l'anhydride acétique et carboxyméthane sulfonique dans l'anhydride acétique sur les mêmes composés aromatiques, nous profiterons de l'occasion pour vérifier une fois de plus le parallélisme entre ces deux acides .

Des réactions préliminaires (voir partie expérimentale) nous ont permis tout d'abord de préciser la nature, la concentration des produits formés et les conditions expérimentales. Ainsi nous avons pu mettre en évidence les faits suivants :

D'une part, la quantité de cétone obtenue peut être supérieure à la quantité d'acide protonique utilisé comme catalyseur (tableau XIX) . Ceci montre que l'anhydride dissymétrique est régénéré au cours de la réaction .

D'autre part, la nature du composé aromatique de même que la nature de l'anhydride dissymétrique envisagé intervient d'une façon très importante dans le rendement de la réaction (tableau XX) .

Enfin, la cétone après être formée se polymérise (trimérisation) au sein du milieu réactionnel (tableau XIX). Cette polymérisation n'est pas négligeable si l'on utilise l'anhydride acétique comme solvant. L'étude cinétique de la réaction ne peut dans ces conditions être suivie que pendant un temps très court par rapport au temps de $1/2$ vie, si l'on veut ne pas tenir compte de cette réaction secondaire de condensation. Par contre, lorsque la réaction est réalisée en présence d'une quantité d'acide acétique au moins égale à celle d'anhydride acétique, nous avons pu constater que le produit de condensation n'est pas formé de façon appréciable pour le même temps réactionnel. Ce

détail aura son importance par la suite. Il nous permettra d'exploiter les courbes cinétiques obtenues dans ces conditions par la méthode de GUGGENHEIM (voir partie expérimentale) .

I — Caractères cinétiques des mécanismes possibles.

Nous examinerons maintenant les mécanismes possibles sous l'angle de la cinétique. Ainsi, nous mettrons en évidence leurs caractéristiques macroscopiques distinctives, et par la suite nous serons en mesure de pouvoir opérer un choix .

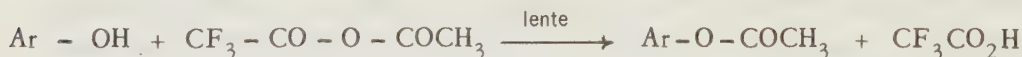
A) — PREMIER MECANISME PROPOSE .

« Substitution directe entre le composé aromatique et l'anhydride dissymétrique » .

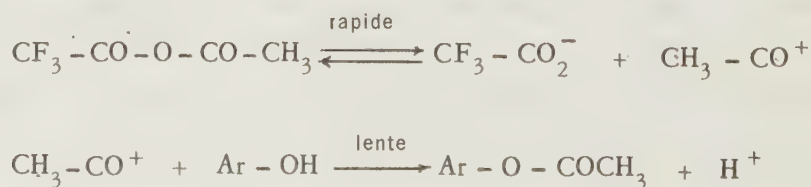
Un mécanisme de ce type a été pourrait-on dire, imposé à BOURNE et ses collaborateurs (31) pour expliquer la trifluoracétylation d'amines par les solutions d'acide trifluoracétique dans l'anhydride acétique. Il leur a paru en effet difficile d'admettre, pour rendre compte de cette réaction, l'existence d'un équilibre de dissociation du trifluoracétate d'acétyl faisant intervenir l'ion trifluoracétylium .



Cette hypothèse a été reprise par BONNER et GABB (32) dans le cas de l'acétylation des phénols par le trifluoracétate d'acétyl, la réaction d'ordre 1 par rapport au phénol, impliquant que celui-ci intervienne dans l'étape lente de la réaction .



Ces auteurs ont exclu à priori, bien que cela ne nous paraisse pas très valable, la possibilité d'une étape lente entre l'ion acétylium et le substrat selon les réactions suivantes :



Dans le cas du nitrate d'acétyle bien que PAUL (98) considère l'ion nitronium (NO_2^+) comme le responsable de la nitration à cause du fait que la réaction est du deuxième ordre par rapport à l'acide nitrique, BORDWELL et GARBISCH (99-101) au contraire, pensent que le nitrate d'acétyle réagit sous sa forme moléculaire. Ces auteurs ont montré qu'il s'additionne en cis sur les composés éthyléniques. Ils expliquent alors les résultats cinétiques de PAUL, en considérant l'agent nitrant comme le nitrate d'acétyle protoné.

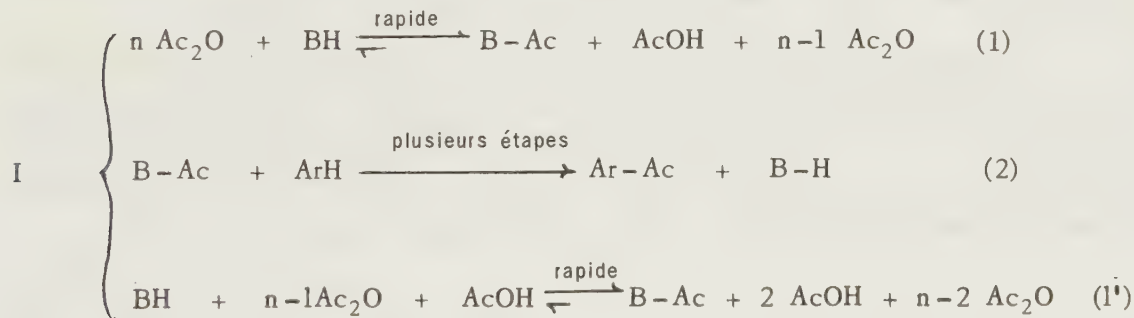


ceci nous paraît valable : la stéréochimie de l'addition semble en effet un argument en faveur de l'hypothèse selon laquelle cet anhydride dissymétrique réagit sous sa forme moléculaire.

En ce qui concerne les anhydrides carboxyliques sulfoniques envisagés dans ce travail, il est donc logique de pouvoir considérer un mécanisme analogue.

Dans ce cas, de façon à alléger l'écriture, l'anhydride carboxylique sulfonique sera écrit B-AC, l'anhydride acétique Ac_2O , l'acide acétique AcOH , l'acide sulfonique B-H et le composé aromatique ArH .

Les équations suivantes représentent alors le mécanisme réactionnel (I)



Nous n'avons qu'une donnée très approximative sur la valeur de la constante K_1 de l'équilibre (1). Elle est donnée par le spectre Raman de la solution formée à partir de 5 moles d'anhydride acétique pour une mole d'acide méthane sulfonique, spectre dans lequel les raies de cet acide ne sont plus visibles. Par conséquent, la concentration de cet acide dans une telle solution ne dépasse pas 4 à 5%. Ainsi, on peut conclure que si l'on utilise pour des mesures cinétiques, des solutions beaucoup plus diluées d'acide sulfonique dans l'anhydride acétique, la concentration en anhydride mixte

sera pratiquement égale à celle en acide sulfonique initialement introduit dans le milieu .

L'équation (1') implique le résultat expérimental selon lequel l'anhydride dissymétrique est régénéré au cours de la réaction .

La séquence est ainsi : 1 - 2 - 1' etc .

Nous avons montré au cours du chapitre précédent, que la réaction d'un acide protonique sur l'anhydride acétique est rapide. Ceci nous amène à penser, que l'étape cinétique de la réaction est représentée par l'équation (2) : passage du système anhydride dissymétrique - aromatique, au système cétone-acide protonique .

Sans faire d'autres hypothèses sur les états de transition ou intermédiaires (complexes π ou σ (102 - 106) susceptibles de se former dans cette réaction, nous avons cependant admis provisoirement que l'élimination de l'acide protonique BH était rapide, par analogie avec les réactions de nitration d'alcoylation et de bromation des composés aromatiques, dans lesquelles l'élimination du proton est rapide (107) .

Finalement, l'acide protonique libéré réagit à nouveau rapidement sur l'anhydride acétique en excès, pour régénérer l'anhydride dissymétrique et donner une quantité équivalente d'acide acétique . La nouvelle solution représentée par l'équation (1') contient ainsi davantage d'acide acétique que la solution initiale représentée par l'équation (1). Il en résulte un déplacement de l'équilibre vers la gauche, et ainsi, une diminution de la concentration en anhydride dissymétrique dans la solution .

Le déplacement de l'équilibre provoqué par la formation d'acide acétique peut ne pas être la seule cause de diminution de la concentration en anhydride dissymétrique au cours de la réaction. Il est probable en effet, que dans une certaine mesure, l'acide protonique libéré réagisse respectivement soit avec l'acide acétique, soit avec la cétone formée selon les réactions représentées par les équations (4) et (5) .



Ces deux réactions secondaires peuvent avoir comme effet, de bloquer une quantité de plus en plus importante d'acide protonique en fonction du degré d'avance-

ment de la réaction et par là même, de diminuer la concentration en anhydride dissymétrique .

Or, nous avons montré au cours des chapitres II et IV que lorsqu'un acide protonique tel que l'acide sulfurique ou méthane sulfonique se trouve en présence des deux constituants : acide acétique et anhydride acétique, il réagit de préférence sur l'anhydride acétique. Ceci nous a amenés à conclure que la constante d'équilibre de la réaction (4) doit être très inférieure à la constante d'équilibre de la réaction (1) .

$$K_4 \ll K_1$$

Par conséquent, nous pouvons écrire dans ces conditions qu'il est possible de négliger la diminution de la concentration en anhydride dissymétrique qu'entraîne la réaction secondaire, représentée par l'équation (4). Quant à la réaction représentée par l'équation (5), nous n'avons aucune donnée sur sa constante d'équilibre. Afin de pouvoir la négliger, nous devons toujours effectuer les mesures cinétiques en début de réaction, de façon à avoir un minimum de cétone. Cette restriction est dans le même sens que celle faite précédemment, relative à l'élimination de l'effet secondaire dû à la formation d'un produit de condensation au détriment de la cétone .

La somme de ces considérations nous a amenés à proposer les conditions opératoires suivantes pour réaliser une cinétique :

- 1) l'anhydride acétique devra être utilisé comme solvant.
- 2) la concentration en acide protonique devra être très faible de même que la concentration en composé aromatique .
- 3) la réaction devra être étudiée en son début .

Ceci étant admis, l'équation pour la disparition du composé aromatique devient :

$$V = \frac{-d [ArH]}{dt} = k_{cin} [B-Ac] [ArH]$$

La régénération de l'anhydride dissymétrique permet d'écrire dans le cas où le déplacement de l'équilibre (1) est négligeable :

$$[B-Ac] \neq cte$$

Ainsi dans ces conditions, la réaction sera pseudo d'ordre 1 par rapport au composé aromatique .

$$V = \frac{-d [\text{ArH}]}{dt} = k_{\text{exp}} [\text{ArH}]$$

avec

$$k_{\text{exp}} = k_{\text{cin}} [\text{B-Ac}]$$

Toutefois, si nous évaluons la concentration en anhydride dissymétrique à partir de l'équilibre (1) :

$$K_1 = \frac{[\text{Ac-OH}] [\text{B-Ac}]}{[\text{Ac}_2\text{O}] [\text{BH}]}$$

avec

$$[\text{BH}] = [\text{BHi}] - [\text{B-Ac}]$$

$[\text{BHi}]$ étant la quantité d'acide protonique introduit initialement dans le mélange .

il vient :

$$[\text{B-Ac}] = [\text{BHi}] \frac{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}]}{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}] + [\text{AcOH}]}$$

et

$$V = \frac{-d [\text{ArH}]}{dt} = k_{\text{cin}} [\text{BHi}] \frac{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}]}{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}] + [\text{AcOH}]} [\text{ArH}]$$

avec

$$k_{\text{exp}} = k_{\text{cin}} [\text{BHi}] \frac{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}]}{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}] + [\text{AcOH}]}$$

En faisant l'approximation qu'au temps zéro, compte tenu des conditions expérimentales, la concentration en acide acétique est très faible par rapport à l'anhydride

acétique, on peut écrire que le rapport :

$$\frac{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}]}{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}] + [\text{AcOH}]}$$

est très voisin de 1, mais qu'il peut diminuer légèrement au

cours de la réaction, puisqu'il y a formation d'acide acétique.

Dans le cas où les méthodes expérimentales utilisées seront suffisamment sensibles pour permettre de déceler cette variation, nous devons noter par conséquent une légère dérive de K_{exp} tout au long de la réaction.

Dans le cas contraire, la variation ne sera pas sensible, et nous pourrons écrire :

$$\frac{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}]}{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}] + [\text{AcOH}]} = \text{cte} \neq 1$$

qui entraîne $[\text{B-Ac}] \neq [\text{BHi}]$

et $k_{\text{exp}} = k_{\text{cin}} [\text{BHi}]$

La constante expérimentale sera alors une fonction linéaire de la concentration en acide protonique introduit dans le milieu réactionnel.

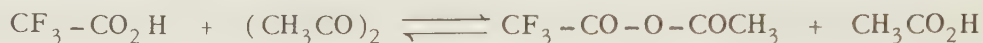
Dans le cas où nous noterons au cours de la réaction une variation de K_{exp} , il sera possible de minimiser cet effet en travaillant en présence d'une quantité importante d'acide acétique, de façon à ce que la quantité d'acide acétique produit au cours de la réaction soit négligeable par rapport à celle introduite dans la solution.

Ce procédé aura toutefois comme inconvénient, de déplacer l'équilibre (1) sans aucun contrôle puisque K_1 n'a pas été déterminé, et par conséquent de ne plus permettre d'évaluer la concentration en anhydride dissymétrique dans le milieu réactionnel. De plus, on se trouvera alors dans des conditions d'acétylation très différentes des conditions normales. Enfin, ce procédé sera seulement un moyen de minimiser la variation de K_{exp} , mais non pas de la supprimer.

B) — DEUXIEME MECANISME PROPOSE .

« Substitution entre le composé aromatique et l'ion acétylium provenant de la dissociation de l'anhydride dissymétrique » .

Un tel mécanisme est celui que l'on retrouve le plus fréquemment dans la littérature. Il a été proposé par BOURNE et ses collaborateurs (25-31) dans le cas de l'acétylation par les solutions d'acide trifluoracétique dans l'anhydride acétique .



YH représente le substrat susceptible d'être C, O, ou N acétylé .

En faveur de cette hypothèse, les faits expérimentaux suivants ont été avancés.

1) L'effet de sel diminue le rendement de l'estérification des alcools par les solutions d'acide trifluoracétique dans l'anhydride acétique (108) .

2) Il est possible d'additionner le trifluoracétate d'acétyle sur un composé éthylénique ou acétylénique (109) .

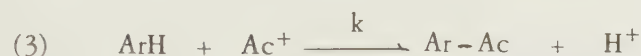
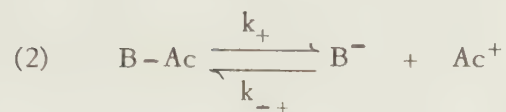
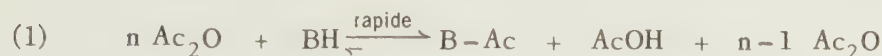
3) La conductivité des solutions d'acide acétique et trifluoracétique croît légèrement si l'on ajoute dans ces solutions de l'anhydride acétique ou de l'anhydride trifluoracétique. Or, comme les auteurs pensent qu'un anhydride dissymétrique est formé dans ces systèmes, ils admettent que l'accroissement de la conductivité provient de sa dissociation (110) .

En fait, aucun de ces arguments ne nous paraît entièrement satisfaisant. En effet, il est possible de considérer par exemple que l'anhydride dissymétrique dans le cas où il est formé, est plus basique que les acides correspondants, et accroît ainsi le taux de dissociation de l'acide trifluoracétique, ce qui impliquerait l'augmentation de conductivité du milieu. Quant à l'effet de sel, on connaît sa relation avec la vitesse mais pas avec le rendement de la réaction. Enfin, pour expliquer la réaction d'addition sur les composés éthyléniques, on peut évidemment envisager le mécanisme proposé ; mais on peut également concevoir que l'anhydride dissymétrique réagit sous sa forme moléculaire comme il a été vu précédemment soit par un mécanisme faisant intervenir une attaque nucléophile du composé éthylénique sur le carbone électrophile de l'anhydride dissymétrique, soit par un mécanisme électronique concerté à quatre centres.

Aucune étude de la stéréochimie de l'addition n'ayant été réalisée, il ne nous paraît pas possible de choisir actuellement entre l'une quelconque de ces possibilités .

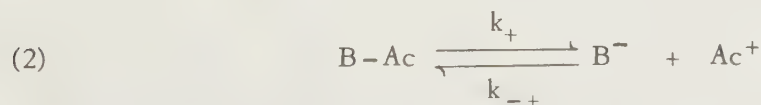
Ainsi, bien que des arguments convaincants en faveur du mécanisme ionique ne soient pas présentés, il ne nous paraît pas possible toutefois de ne pas l'envisager sérieusement .

Le schéma d'un tel mécanisme est représenté par les équations suivantes :



La seule différence entre ce schéma et celui que nous venons de considérer précédemment, provient du fait que l'on envisage comme espèce acétylante, l'ion acétylium provenant d'une dissociation réversible de l'anhydride dissymétrique .

Par conséquent, les considérations précédentes relatives à la régénération de l'anhydride dissymétrique au cours de la réaction et aux conditions opératoires demeurent valables. Pour les mêmes raisons que précédemment, nous avons admis provisoirement que l'élimination du proton était une étape rapide. Le seul point expérimental supplémentaire relatif à ce schéma réactionnel est l'impossibilité devant laquelle nous nous sommes trouvés au cours des chapitres précédents, de mettre en évidence par spectrographie la présence de l'ion acétylium dans ces solutions. Par conséquent si cette espèce existe effectivement dans le milieu réactionnel, ce ne peut être qu'à une concentration très faible. Ceci implique que l'équilibre éventuel :



est déplacé vers la gauche de telle sorte que :

$$k_+ \ll k_{-+}$$

Dans ces conditions, il est admis que l'on peut appliquer le principe de l'état stationnaire de BODENSTEIN au carbonium.

$$\frac{d [Ac^+]}{dt} = 0$$

ce qui donne

$$k_- [B-Ac] - \left[k_{--} [Ac^-] [B^-] - k [Ac^+] [ArH] \right] = 0$$

et comme

$$[B^-] = [Ac^-]$$

il vient

$$[Ac^+] = \frac{-k [ArH] + \sqrt{k^2 [ArH]^2 + 4 k_+ k_{--} [B-Ac]}}{2 k_{--}}$$

L'équation pour la disparition du composé aromatique est alors :

$$V = \frac{-d [ArH]}{dt} = k [Ac^+] [ArH]$$

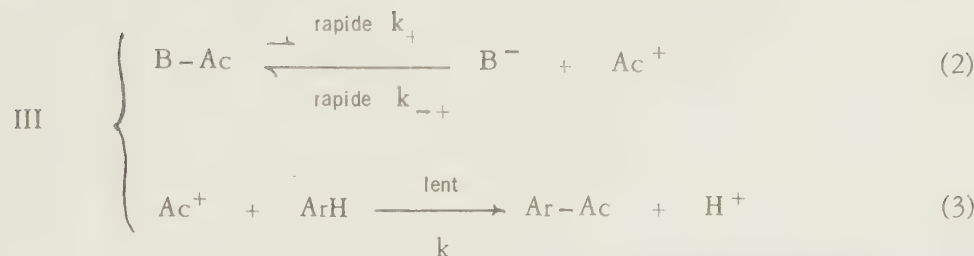
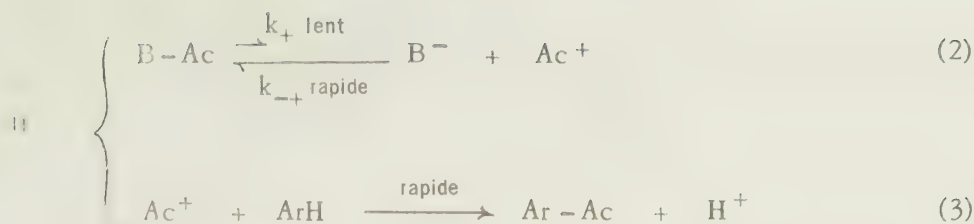
avec

$$k_{exp} = k [Ac^+]$$

Ce traitement mathématique est général en ce sens qu'il ne présume en rien de la grandeur des constantes cinétiques envisagées, si ce n'est de la valeur relative k_+ et k_{--} .

Toutefois, des considérations théoriques supplémentaires seraient abusives car elles ne reposeraient sur aucune base expérimentale, en raison du fait que l'existence même de l'équilibre (2) est hypothétique.

Moyennant quoi, nous avons été amenés à ne pouvoir envisager que les deux mécanismes limites II et III, représentés par les schémas réactionnels suivants :



Si l'on considère le mécanisme limite II, on peut écrire :

k très grand

k_{+} petit

or

$$k_{-+} \gg k_{+}$$

alors de

$$V = k [\text{ArH}] \frac{-k [\text{ArH}] + \sqrt{k^2 [\text{ArH}]^2 + 4 k_{+} k_{-+} [\text{B-Ac}]}}{2 k_{-+}}$$

$$V = \frac{-k^2 [\text{ArH}]^2}{2 k_{-+}} + \frac{k [\text{ArH}] \sqrt{k^2 [\text{ArH}]^2 + 4 k_{+} k_{-+} [\text{B-Ac}]}}{2 k_{-+}}$$

$$V = \frac{-k^2 [\text{ArH}]^2}{2 k_{-+}} + \frac{k [\text{ArH}]}{2 k_{-+}} \sqrt{k^2 [\text{ArH}]^2 \left\{ 1 + \frac{4 k_{+} k_{-+} [\text{B-Ac}]}{k^2 \text{ArH}^2} \right\}}$$

$$V = \frac{-k^2 [\text{ArH}]^2}{2 k_{-+}} + \frac{k^2 [\text{ArH}]^2}{2 k_{-+}} \sqrt{1 + \frac{4 k_+ k_{-+} [\text{BAc}]}{k^2 [\text{ArH}]^2}}$$

étant donné que :

$$\sqrt{1 + \frac{4 k_+ k_{-+} [\text{BAc}]}{k^2 [\text{ArH}]^2}} \neq 1 + \frac{2 k_+ k_{-+} [\text{BAc}]}{k^2 [\text{ArH}]^2}$$

il vient

$$V = k_+ [\text{BAc}]$$

Or, ainsi que nous l'avons vu précédemment

$$[\text{BAc}] \neq [\text{BHi}]$$

donc

$$V = k_+ [\text{BHi}] = k_{\text{exp}} [\text{BHi}]$$

On peut donc prévoir dans ces conditions une réaction d'ordre 1 par rapport à l'acide protonique, et égal à 0 par rapport au composé aromatique.

Dans le cas où l'on considère le mécanisme limite III, on écrira :

$$k_+ \text{ grand}$$

$$k \text{ petit}$$

or

$$k_{-+} \gg k_+$$

alors dans

$$V = \frac{-k^2 [\text{ArH}]^2}{2 k_{-+}} + \frac{k [\text{ArH}]}{2 k_{-+}} \sqrt{k^2 [\text{ArH}]^2 + 4 k_+ k_{-+} [\text{BAc}]}$$

on peut négliger

$$\frac{-k^2 [\text{ArH}]^2}{2 k_{-+}} \quad \text{et} \quad k^2 [\text{ArH}]^2$$

il vient

$$V = k [\text{ArH}] \sqrt{\frac{4 k_+ k_{-+} [\text{BAc}]}{4 k_{-+}^2}}$$

$$V = k \left(\frac{k_+}{k_{-+}} \right)^{1/2} [\text{ArH}] [\text{B-Ac}]^{1/2}$$

comme

$$[\text{BAc}] \neq [\text{BHi}]$$

$$V = k_{\text{exp}} [\text{ArH}] [\text{BHi}]^{1/2}$$

Etant donné dans ces conditions, que l'ion acétylium se régénère on aura donc :

$$V = k'_{\text{exp}} [\text{ArH}]$$

l'ordre global de la réaction sera donc égal à 1 par rapport au composé aromatique, et la constante expérimentale sera une fonction de $[\text{BHi}]^{1/2}$ et non pas linéaire par rapport à la concentration en acide protonique comme dans le cas du mécanisme précédent (II) et également du mécanisme (I).

— EN RESUME

Nous avons noté dans le tableau suivant (XII) les caractéristiques macroscopiques distinctives des différents mécanismes envisagés et numérotés dans l'ordre I, II, III.

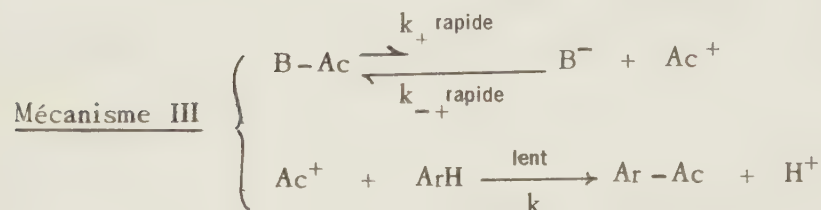
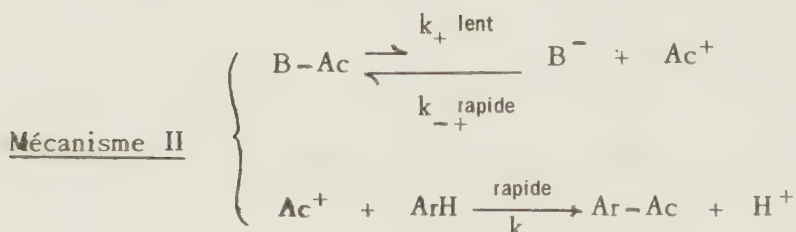
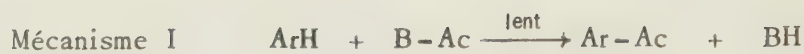


TABLEAU XII

	ORDRE GLOBAL	ORDRE PARTIEL par rapport à BHi	ORDRE PARTIEL par rapport à ArH	k_{exp}
MECANISME I	1	1	1	$k_{\text{exp}} = \text{cte}$, mais peut subir une légère dérive au cours de la réaction due à la formation d'acide acétique dans le milieu.
MECANISME II	1	1	0	
MECANISME III	1	$[\text{BHi}]^{1/2}$	1	

Pour pouvoir être en mesure d'opérer un choix entre ces divers mécanismes possibles, les mesures expérimentales suivantes ont été réalisées :

- 1°) Ordre global de la réaction, influence de la concentration en acide acétique sur la constante expérimentale.
- 2°) Ordre partiel par rapport à l'acide protonique.
- 3°) Ordre partiel par rapport au composé aromatique. Influence de la nature du composé aromatique sur la constante expérimentale.

II — Résultats expérimentaux.

Dans le but de poursuivre le parallélisme entrevu dans l'étude de la structure des solutions d'acide carboxyméthane sulfonique et méthane sulfonique dans l'anhydride acétique, chaque expérience réalisée avec l'acide carboxyméthane sulfonique comme catalyseur a été reprise dans des conditions analogues avec l'acide méthane sulfonique.

Dans tous les cas, la réactivité des solutions envisagées a été étudiée par dilatométrie. Bien que cette méthode ne soit applicable pratiquement que dans le cas des réactions du premier ordre, nous avons envisagé son utilisation à priori, en raison du fait que toutes les hypothèses précédentes concourraient à prévoir une réaction d'ordre global égal à 1, ce qui s'est avéré par la suite correspondre à la réalité.

L'exploitation des données expérimentales obtenues a été réalisée de trois manières différentes.

1) par la méthode de calcul de GUGGENHEIM (111) dans le cas où la réaction a pu être suivie pendant un temps long par rapport au temps de demi-vie de la réaction. La linéarité des points $\text{Log}(V_t - V_t + T)$ en fonction du temps, caractérise dans ces conditions une réaction du premier ordre.

2) par la méthode de calcul de SCHMITT (112) dans le cas où la réaction n'a pu être suivie que pendant un temps relativement court. Les points expérimentaux obtenus sont alors divisés en trois groupes Y_i, Y_{i+h}, Y_{i+2h} .

Dans ce cas, c'est la constance du rapport
$$\frac{Y_{i+2h} - Y_{i+h}}{Y_{i+h} - Y_i} = e^{-hk}$$
 qui caractérise une réaction du premier ordre.

3) en déterminant directement à partir des mesures expérimentales, les paramètres de l'exponentielle de regression

$$Y = a + b e^{-Kt}$$

avec $Y = V_t$ $a = V_0$ $b = (V_0 - V_\infty)$ $K = \text{cte de vitesse.}$

Il va de soi que ce mode de calcul n'a pu être utilisé qu'après avoir montré à l'aide des méthodes précédentes, que la réaction était du premier ordre. L'avantage de cette méthode de calcul sur les précédentes, est de donner les constantes de vitesse avec une meilleure précision.

Nous donnons quelques détails sur l'ensemble de ces méthodes dans la partie expérimentale .

A) — ORDRE GLOBAL DE LA REACTION.

L'ordre global de la réaction a été mesuré à une température de 40,00°C, à partir des mélanges réactionnels indiqués dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

<u>REACTION 1</u>	$(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{O}$	1 mole	<u>REACTION 1'</u>	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	1 mole
	$(\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$	0, 1 mole		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1 mole
	anisol	0, 1 mole		$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	0, 1 mole
				anisol	0, 1 mole
 <u>REACTION 2</u>	 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	 1 mole	 <u>REACTION 2'</u>	 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	 1 mole
	$\text{HO}_2\text{C-CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	0,025 mole		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1 mole
	anisol	1 mole		$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{SO}_3\text{H}$	0,025 mole
				anisol	0, 1 mole

Les réactions 1' et 2' réalisées en présence d'une proportion d'acide acétique égale à celle d'anhydride acétique ont pu être suivies pendant un temps long par rapport au temps de 1/2 vie de la réaction, sans tenir compte de la réaction secondaire de formation du produit de condensation .

Nous reproduisons tableau XIV, les valeurs expérimentales dans le cas de la réaction 1', ainsi que la droite, fig II, obtenue en utilisant la méthode de calcul de GUGGENHEIM. Dans ce cas, comme dans le cas de la réaction 2', le parfait alignement des points expérimentaux montre de manière indiscutable que la réaction est du premier ordre .

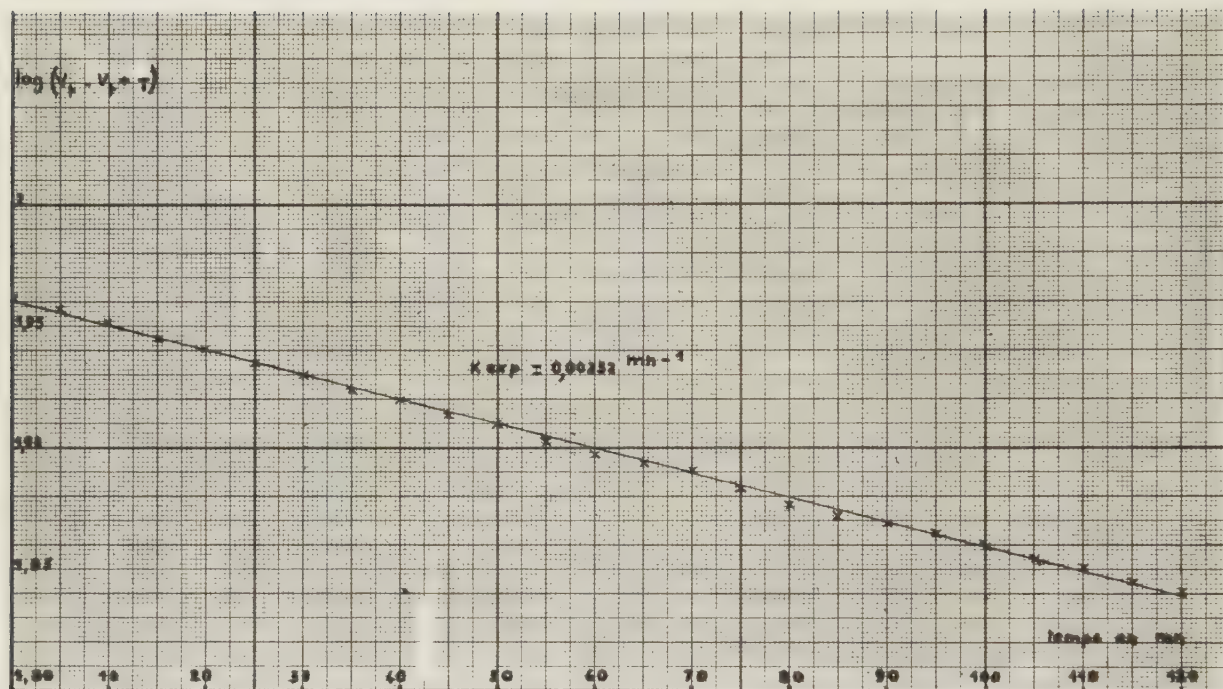
TABLEAU XIV (Réaction 1')

[(CH ₃ -CO) ₂ O] 1 mole					+ [CH ₃ -CO ₂ H] 1 mole					+ [Anisol] 0,1 mole	
CATALYSEUR [CH ₃ SO ₃ H]					0,1 MOLE					TEMPERATURE 40° C	
A	B	C	D	E	A'	B'	C'	D'	E'	F	G
0	251,95	+1,05	324,95	326,00	300	255,90	-2,90	237,35	234,45	91,55	1,9616
5	252,50	+0,50	323,15	323,65	305	255,30	-2,30	235,50	233,20	90,45	1,9564
10	252,30	+0,70	320,80	321,50	310	255,75	-2,75	234,75	232,00	89,50	1,9518
15	253,00	0 0	319,15	319,15	315	255,95	-2,95	234,05	231,10	88,05	1,9447
20	253,45	-0,45	317,65	317,20	320	256,25	-3,25	233,35	230,10	87,10	1,9400
25	253,45	-0,45	315,65	315,20	325	256,40	-3,40	232,40	229,00	86,00	1,9345
30	253,60	-0,60	313,75	313,15	330	256,45	-3,35	231,55	228,10	85,05	1,9296
35	253,60	-0,60	311,70	311,10	335	256,30	-3,30	230,50	227,20	83,90	1,9237
40	253,50	-0,50	309,75	309,25	340	255,65	-2,65	228,75	226,10	83,15	1,9198
45	254,00	-1,00	307,60	306,60	345	255,00	-2	227,35	225,35	81,25	1,9130
50	253,35	-0,35	305,65	305,30	350	254,75	-1,75	226,00	224,25	81,05	1,9087
55	253,60	-0,60	303,80	303,20	355	254,40	-1,40	224,75	223,35	79,85	1,9022
60	253,80	-0,80	302,20	301,40	360	253,75	-0,75	223,25	222,50	78,90	1,8970
65	253,80	-0,80	300,40	299,60	365	253,60	-0,60	222,00	221,40	78,20	1,8932
70	253,25	-0,25	298,30	298,05	370	253,95	-0,95	221,20	220,25	77,80	1,8909
75	253,00	0 0	296,05	296,05	375	254,30	-1,30	221,05	219,75	76,30	1,8825
80	252,75	+0,25	294,15	294,40	380	254,50	-1,50	220,70	219,20	75,20	1,8760
85	253,25	-0,25	292,75	292,50	385	253,35	-0,35	218,40	218,05	74,45	1,8718
90	253,60	-0,60	291,40	290,80	390	253,30	-0,30	217,15	216,85	73,95	1,8689
95	254,10	-1,10	290,20	289,10	395	252,85	+0,15	215,80	215,95	73,15	1,8642
100	253,80	-0,80	288,35	287,55	400	252,60	+0,40	214,80	215,20	72,35	1,8594
105	254,00	-1	286,85	285,85	405	252,50	+0,50	213,90	214,40	71,45	1,8540
110	254,00	-1	285,15	284,15	410	252,55	+0,45	212,85	213,30	70,85	1,8503
115	254,70	-1,70	289,25	282,55	415	252,75	+0,25	212,45	212,70	69,85	1,8441
120	254,40	-1,40	282,65	281,25	420	252,80	+0,20	211,60	211,80	69,45	1,8416

COLONNES :

- A Temps en minutes t.
 B Lecture en mm du dilatomètre de référence.
 C Correction à appliquer au dilatomètre de mesure.
 D Lecture en mm du dilatomètre de mesure.
 E Lecture corrigée du dilatomètre de mesure.
 A' t + T pour la mesure suivant la méthode de GUGGENHEIM (T = 300 mn)
 B' Lecture en mm du dilatomètre de référence.
 C' Correction à appliquer au dilatomètre de mesure.
 D' Lecture en mm du dilatomètre de mesure.
 E' Lecture corrigée du dilatomètre de mesure.
 F $V_t - V_{t+T} = (\text{colonne E}) - (\text{colonne E'})$
 G Logarithme de colonne F.

FIGURE II



L'ordre global des réaction (1) et (2) a été déterminé par la méthode de SCHMITT .

Le tableau XV représente les valeurs numériques obtenues pour la réaction (2).

TABLEAU XV (Réaction 2)

[(CH ₃ -CO) ₂ O] 1 mole + [Anisol] 0,1 mole										
CATALYSEUR [HO ₂ C-CH ₂ -SO ₃ H]					0,025 MOLE	TEMPERATURE 40°C				
A	B	C	D	E	F					
0	304,15	+ 0,85	326,45	327,30	242,55	-	277,95	=	35,4	= 0,717
1	304,10	+ 0,90	320,30	321,20	277,95	-	327,30	=	49,35	
2	304,20	+ 0,80	314,70	315,50	239,75	-	274,10	=	34,35	= 0,729
3	304,45	+ 0,55	309,30	309,85	274,10	-	321,20	=	47,10	
4	304,80	+ 0,20	304,65	304,85	236,50	-	270,25	=	33,75	= 0,746
5	305,10	- 0,10	299,90	299,80	270,25	-	315,50	=	45,25	
6	305,10	- 0,10	295,25	295,15	233,50	-	266,45	=	32,95	= 0,759
7	304,95	+ 0,05	290,70	290,75	266,45	-	309,85	=	43,40	
8	305,00	0 0	286,15	286,15	230,85	-	262,62	=	31,77	= 0,752
9	305,05	- 0,05	282,00	281,95	262,62	-	304,85	=	42,23	
10	305,20	- 0,20	278,15	277,95	228,00	-	259,15	=	31,15	= 0,766
11	305,25	- 0,25	274,35	274,10	259,15	-	299,80	=	40,65	
12	305,15	- 0,15	270,40	270,25	225,35	-	255,65	=	30,30	= 0,767
13	305,15	- 0,15	266,60	266,45	255,65	-	295,15	=	39,50	
14	305,03	- 0,03	262,65	262,62	222,55	-	252,25	=	29,70	= 0,771
15	305,15	- 0,15	259,30	259,15	252,25	-	290,75	=	38,50	
16	305,25	- 0,25	255,90	255,65	220,00	-	248,95	=	28,95	= 0,778
17	305,35	- 0,35	252,60	252,25	248,95	-	286,15	=	37,20	
18	305,40	- 0,40	249,35	248,95	217,60	-	245,70	=	28,10	= 0,775
19	305,30	- 0,30	246,00	245,70	245,70	-	281,95	=	36,25	
20	305,50	- 0,50	243,05	242,55						
21	305,40	- 0,40	240,15	239,75						
22	305,45	- 0,45	236,95	236,50						
23	305,50	- 0,50	234,00	233,50						
24	305,60	- 0,60	231,45	230,85						
25	305,80	- 0,80	228,80	228,00						
26	305,85	- 0,85	226,20	225,35						
27	305,90	- 0,90	223,45	222,55						
28	305,80	- 0,80	220,80	220,00						
29	305,85	- 0,85	218,45	217,60						

COLONNES :

- A Temps en minutes t.
- B Lecture en mm du dilatomètre de référence.
- C Corrections à appliquer au dilatomètre mesure
- D Lecture du dilatomètre mesure.
- E Lecture corrigée du dilatomètre mesure.
- F Calcul de la valeur e^{hk} par la méthode de SCHMITT.

Nous avons évalué à 0,02 l'erreur moyenne que nous pouvions introduire dans la mesure du rapport e^{hk} .

Il est clair même en tenant compte de cette considération, que ce rapport n'est pas constant en fonction du temps. Il subit une légère " dérive ". Cette dérive est plus importante dans le cas de la réaction (2) que dans le cas de la réaction (1), dans laquelle elle est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Cette dérive est d'autant plus importante que la constante expérimentale de la réaction est grande.

On note en effet pour la réaction (1) :

$k_{\text{exp}} = 0,00695 \text{ mn}^{-1}$ alors que pour la réaction (2) : $k_{\text{exp}} = 0,0295 \text{ mn}^{-1}$.

Nous avons dans la réaction (3) (tableau XVI) repris l'expérience (2) à 80°C en utilisant le mésitylène beaucoup moins réactif que l'anisol puisque la constante expérimentale égale à $0,00696 \text{ mn}^{-1}$ est pratiquement identique à celle obtenue dans le cas de l'expérience (1).

Les valeurs numériques rapportées dans le tableau XVI montrent que dans ces conditions la dérive du rapport e^{hk} est pratiquement confondue avec les erreurs expérimentales.

TABLEAU XVI (Réaction 3)

[(CH ₃ -CO) ₂ O] 1 mole + [1-3-5 triméthylbenzène] 0,1 mole								
CATALYSEUR [HO ₂ C - CH ₂ - SO ₃ H] 0,025 MOLE TEMPERATURE 80°C								
A	B	C	D	E	F			
0	293,50	+ 1,50	330,95	332,45				
2	293,75	+ 1,25	326,45	327,70	250,00 - 288,05	=	38,05	= 0,857
4	294,10	+ 0,90	322,00	322,90	288,05 - 332,45	=	44,40	
6	294,30	+ 0,70	317,80	318,50	246,55 - 284,05	=	37,5	= 0,859
8	294,55	+ 0,45	313,30	313,75	284,05 - 327,70	=	43,65	
10	294,70	+ 0,30	309,25	309,55				
12	294,60	+ 0,40	304,95	305,35	242,90 - 279,85	=	36,95	= 0,858
14	294,70	+ 0,30	300,55	300,85	279,85 - 322,90	=	43,05	
16	294,40	+ 0,60	296,00	296,60				
18	294,60	+ 0,40	291,90	292,30	239,55 - 276,10	=	36,55	= 0,862
20	294,70	+ 0,30	287,75	288,05	276,10 - 318,50	=	42,40	
22	294,70	+ 0,30	283,75	284,05	236,05 - 272,65	=	36,10	= 0,890
24	294,40	+ 0,60	279,25	279,85	272,65 - 313,75	=	41,10	
26	294,40	+ 0,60	275,50	276,10	232,50 - 268,60	=	36,10	= 0,881
28	294,60	+ 0,40	272,25	272,65	268,60 - 309,55	=	40,95	
30	295,20	- 0,20	268,80	268,60				
32	295,25	- 0,25	265,05	264,80	229,20 - 264,80	=	35,60	= 0,878
34	295,20	- 0,20	261,05	260,85	264,80 - 305,35	=	40,55	
36	295,00	0 0	257,25	257,25	226,00 - 260,85	=	34,85	= 0,871
38	295,00	0 0	253,50	253,50	260,85 - 300,85	=	40,00	
40	295,00	0 0	250,00	250,00				
42	295,25	- 0,25	246,80	246,55	222,85 - 257,25	=	34,40	= 0,874
44	294,90	+ 0,10	242,80	242,90	257,25 - 296,60	=	39,35	
46	295,05	- 0,05	239,60	239,55				
48	295,55	- 0,55	236,60	236,05	219,70 - 253,50	=	33,80	= 0,871
50	295,95	- 0,95	233,45	232,50				
52	295,95	- 0,95	230,15	229,20	253,50 - 292,30	=	38,80	
54	295,65	- 0,65	226,65	226,00				
56	295,65	- 0,65	223,50	222,85				
58	295,60	- 0,60	220,30	219,70				

COLONNES :

- A Temps en minutes.
- B Lecture en mm du dilatomètre de référence.
- C Corrections à appliquer au dilatomètre de mesure.
- D Lecture du dilatomètre mesure.
- E Lecture corrigée du dilatomètre mesure.
- F Calcul de la valeur e^{hk} par la méthode de SCHMITT.

Nous pensons en accord avec les hypothèses précédemment formulées que la dérive de ce rapport est due à la formation d'acide acétique in situ.

Nous avons vu en effet que la constante expérimentale de ces réactions est inversement proportionnelle à la concentration en acide acétique :

$$[\text{BHi}] = \frac{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}]}{K_1 [\text{Ac}_2\text{O}] + [\text{AcOH}]}$$

La formation de celui-ci dans le milieu réactionnel équivaut à déplacer l'équilibre suivant vers la gauche :



et à diminuer ainsi la concentration en anhydride mixte .

La vitesse de déplacement de cet équilibre, et par là même la dérive du rapport e^{hk} est ainsi fonction de la vitesse d'accroissement de la concentration en acide acétique dans le milieu, et par conséquent de sa réactivité .

Lorsque l'on est en présence d'un milieu très réactif, le déplacement de cet équilibre est important, et on peut le déceler à l'aide de la technique utilisée. Par contre, lorsque l'on est en présence d'un milieu beaucoup moins réactif, le déplacement de cet équilibre est beaucoup trop faible pour pouvoir être décelé à l'aide de la méthode de SCHMITT ou bien même à l'aide de la méthode de GUGGENHEIM.

Toutefois, il est probable que ce déplacement existe dans tous les cas, et que seul le manque de précision de nos moyens expérimentaux ne nous permet pas de l'apprécier.

Lorsque les réactions sont réalisées en présence d'un gros excès d'acide acétique comme c'est le cas par exemple pour les réactions 1' et 2', deux facteurs concourent à minimiser la variation de k_{exp} en fonction du temps .

Tout d'abord, la diminution de réactivité du milieu. On note en effet pour l'expérience 1, $k_{\text{exp}} = 0,00695 \text{ mn}^{-1}$ et pour 1' $k_{\text{exp}} = 0,0027 \text{ mn}^{-1}$.

De même pour l'expérience 2, $k_{\text{exp}} = 0,0295 \text{ mn}^{-1}$ et pour 2' $k_{\text{exp}} = 0,0063 \text{ mn}^{-1}$.

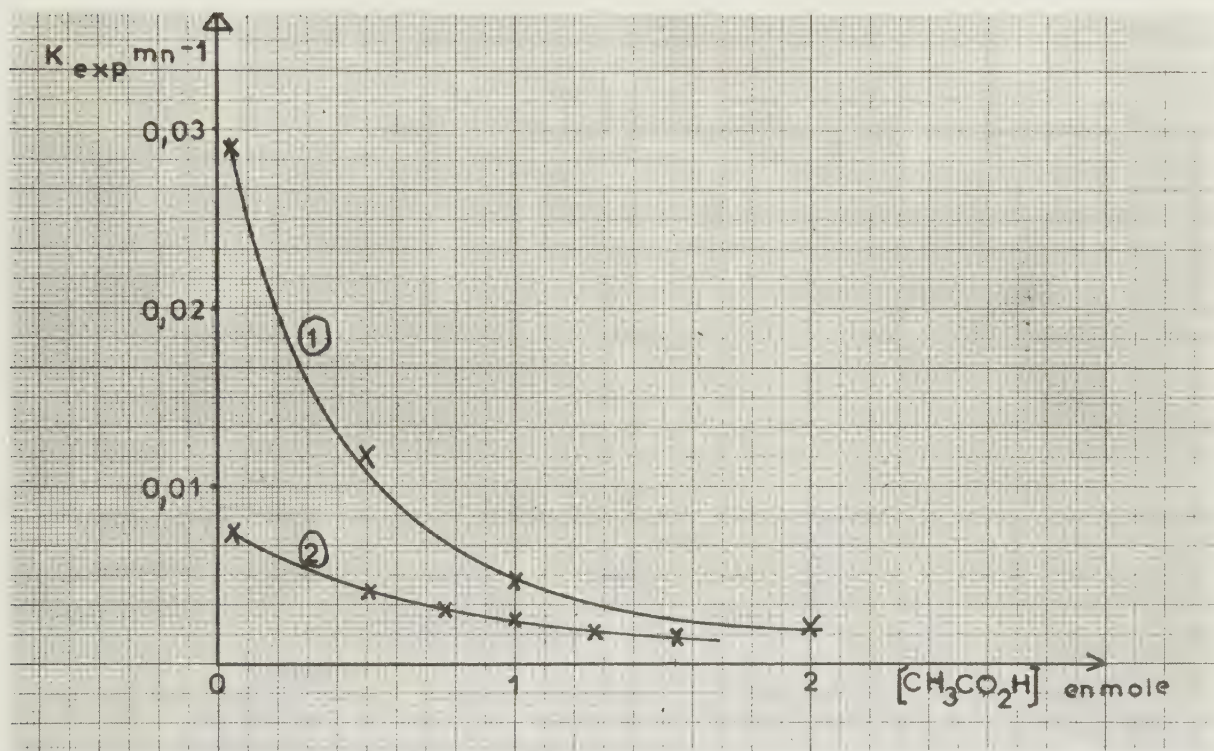
Ensuite le fait que la variation de la concentration en acide acétique au cours de la réaction est négligeable par rapport à la concentration initiale en acide acétique.

De ce fait, le rapport $K_1 [\text{Ac}_2\text{O}] / K_1 [\text{Ac}_2\text{O}] + [\text{AcOH}]$ est pratiquement

constant en fonction du temps .

Dans le but de vérifier l'influence de la concentration en acide acétique sur la constante expérimentale d'une réaction, nous avons répété les réactions 1 et 2 en ajoutant au milieu réactionnel une quantité d'acide acétique comprise entre zéro et deux molécules. Toutes ces expériences ont été réalisées à 40°C. Les valeurs de k_{exp} obtenues sont reportées dans la fig. III (respectivement courbes 1 et 2).

FIGURE III



Ces résultats montrent clairement que l'addition d'acide acétique au milieu réactionnel diminue considérablement la constante de vitesse expérimentale, ce qui confirme les considérations précédentes .

Nous pouvons par conséquent conclure en écrivant que l'ordre global de cette réaction est égal à 1 .

Ce résultat est compatible avec les trois mécanismes envisagés théoriquement .

Nous devons de plus signaler dans cette conclusion, le comportement parallèle des deux catalyseurs utilisés .

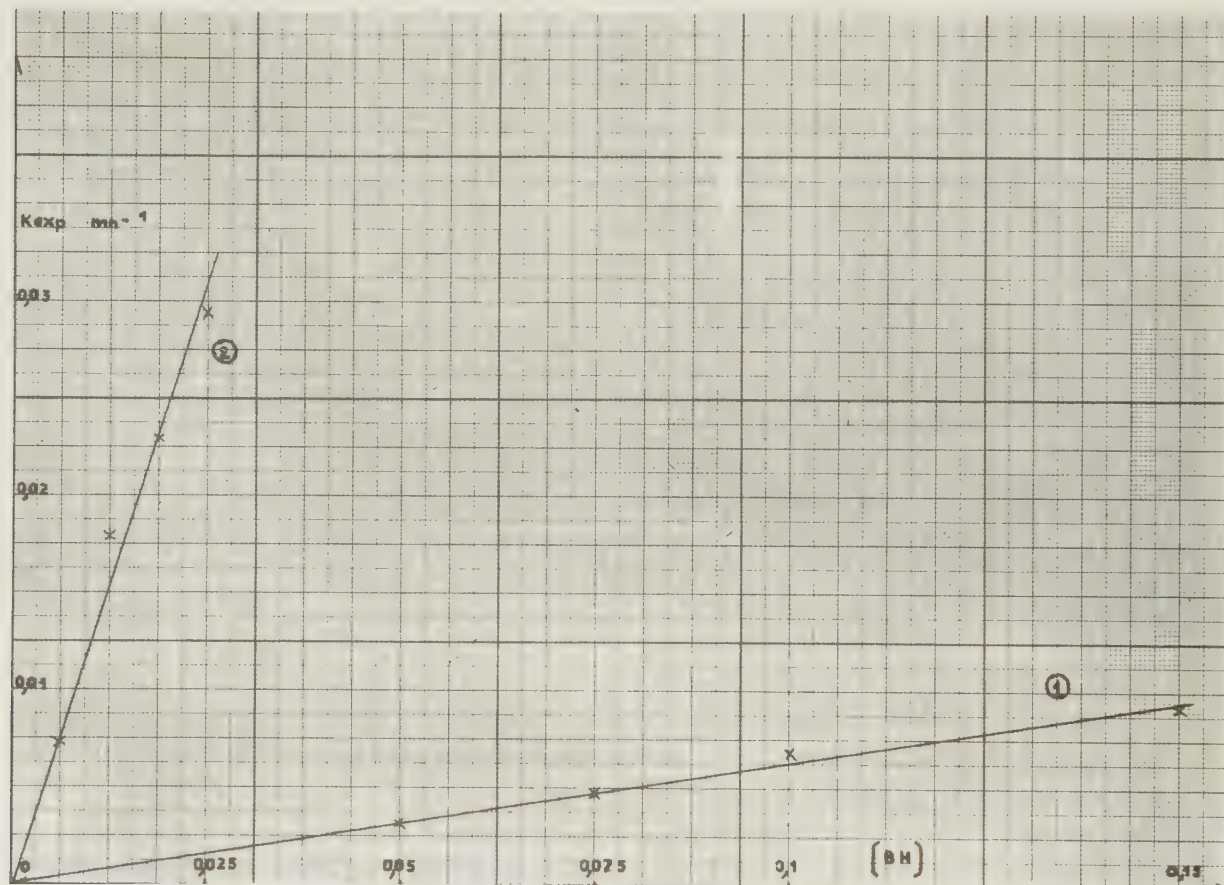
B) — ORDRE PARTIEL PAR RAPPORT AU CATALYSEUR .

Dans les différents mécanismes envisagés théoriquement, la constante expérimentale est une fonction de la concentration en acide protonique .

Dans le but de connaître la forme de cette fonction, nous avons réalisé différentes expériences d'acétylation de l'anisol en utilisant des concentrations variables en catalyseur .

Après avoir vérifié que la concentration initiale en composé aromatique ne modifie pas la valeur de la constante de vitesse expérimentale de la réaction, nous avons obtenu les résultats représentés dans la fig. IV .

FIGURE IV



On obtient la courbe (1) lorsque l'acide méthane sulfonique est utilisé comme catalyseur, la courbe (2) lorsque cet acide est remplacé par l'acide carboxyméthane sulfonique. La concentration en acide protonique est donnée en mole, pour 1 mole d'anhy-

dride acétique et 0,1 mole d'anisol .

On note ici encore le comportement parallèle des deux catalyseurs avec toutefois une différence de réactivité dont la cause sera envisagée par la suite. Il semble à la vue de ces résultats que l'on puisse considérer l'ordre partiel par rapport au catalyseur comme égal à 1. En effet, les points obtenus sont compatibles avec une droite. Ceci nous permet donc de considérer les mécanismes I ou II plus probables que le mécanisme III, pour lequel l'ordre partiel par rapport à l'acide protonique est égal à $[BHi]^{-\frac{1}{2}}$.

Toutefois, nous devons signaler qu'il est difficile d'avoir des constantes de vitesse expérimentales parfaitement reproductibles, celles-ci pouvant varier de 5 à 10 % même en prenant beaucoup de précautions quant au mode de préparation des solutions d'acide protonique dans l'anhydride acétique .

Les résultats reportés dans le schéma précédent, sont la moyenne de 3 à 4 mesures. Il n'est pas impossible par conséquent, que les quelques points expérimentaux obtenus avec une certaine indétermination représentent une fraction de branche de parabole, ce qui ne nous permet pas par conséquent d'éliminer de façon catégorique le mécanisme III. Les mécanismes I et II seront pour l'instant considérés seulement comme plus probables .

C) — ORDRE PARTIEL PAR RAPPORT AU COMPOSE AROMATIQUE .

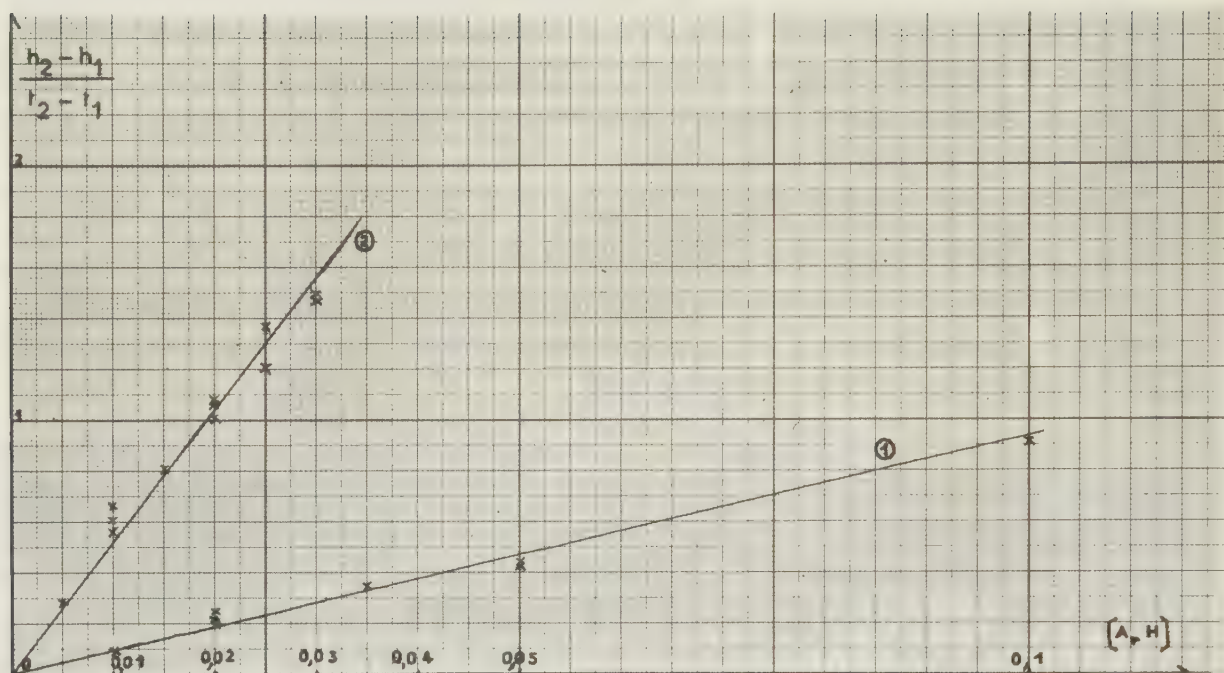
La méthode analytique utilisée pour suivre la réactivité de cette solution ne nous offre pas un moyen pratique pour mesurer la vitesse initiale de la réaction. Néanmoins, quelques mesures ont été réalisées : (voir partie expérimentale). Nous avons ajouté des concentrations croissantes d'anisol ,

1°) à la solution contenant 1 mole d'anhydride acétique plus 0,1 mole d'acide méthane sulfonique.

2°) à la solution contenant 1 mole d'anhydride acétique plus 0,025 mole d'acide carboxyméthane sulfonique .

Les réactions ont été réalisées respectivement à 40°C et à 25°C. Les résultats obtenus sont représentés par la fig. V, courbes (1) et (2) .

FIGURE V



Malgré le manque de rigueur de la méthode utilisée pour mesurer la vitesse initiale V_0 l'intervention du composé aromatique dans l'étape lente de la réaction est indiscutable. L'ordre par rapport à ce composé est égal à un .

Nous avons confirmé ce point de vue en étudiant l'influence de la nature du composé aromatique sur la constante de vitesse de la réaction. Les résultats de ces mesures sont résumés dans le tableau XVI. Elles ont été réalisées à 80°C en utilisant une concentration en $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H} = 0,025$ mole et en $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} = 0,1$ mole pour 1 mole d'anhydride acétique .

TABLEAU XVII

CATALYSEUR	ANISOL	MESITYLÈNE	M - XYLÈNE
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$	$k_{\text{exp}} = 0,0912 \text{ mn}^{-1}$	$k_{\text{exp}} = 0,00696 \text{ mn}^{-1}$	$k_{\text{exp}} = 0,00285 \text{ mn}^{-1}$
$\text{CH}_3-\text{SO}_3\text{H}$	$k_{\text{exp}} = 0,0351 \text{ mn}^{-1}$	$k_{\text{exp}} = 0,00249 \text{ mn}^{-1}$	

Tout d'abord, ce tableau confirme si besoin est, le parallélisme entre la structure des solutions d'acides méthane sulfonique et carboxyméthane sulfonique dans l'anhydride acétique. Nous notons par exemple pour l'acide carboxyméthane sulfonique que le rapport :

$$\frac{k_{\text{exp}} (\text{anisol})}{k_{\text{exp}} (\text{mésitylène})} = 13$$

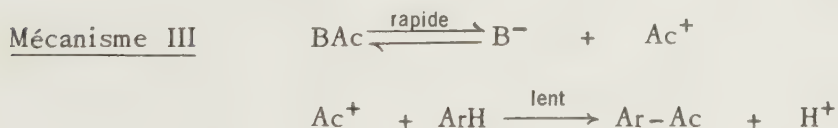
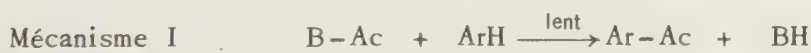
et pour l'acide méthane sulfonique :

$$\frac{k_{\text{exp}} (\text{anisol})}{k_{\text{exp}} (\text{mésitylène})} = 14$$

Mais le résultat essentiel est bien le fait que le composé aromatique intervient dans l'étape lente de la réaction. Ceci nous permet d'éliminer d'une façon définitive le mécanisme théorique (II) dans lequel l'ordre partiel par rapport au composé aromatique était prévu égal à zéro .

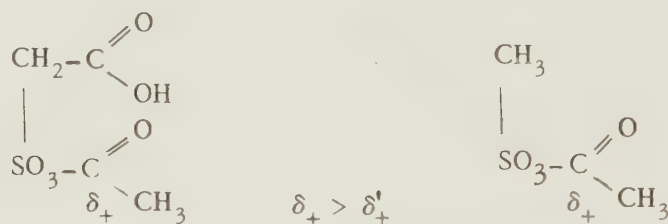
III — Discussion des résultats expérimentaux .

Si à la suite des résultats précédents, nous pouvons éliminer d'une façon définitive le mécanisme (II) dans lequel la nature du composé aromatique n'intervient pas dans l'étape cinétique de la réaction, il est difficile de se prononcer d'une façon aussi nette en faveur de l'un des deux autres mécanismes envisagés :



La différence de réactivité observée dans les réactions catalysées par l'acide méthane sulfonique, et celles catalysées par l'acide carboxyméthane sulfonique ne peut pas être un argument en faveur de l'un ou l'autre de ces mécanismes .

En effet, dans le cadre du mécanisme (I) on peut penser que la réactivité des anhydrides dissymétriques est fonction de la charge portée par le carbone du groupement acétyle, et que dans ces conditions la charge portée par le carbone du groupement acétyle de l'anhydride carboxyméthane sulfonique acétique, est supérieure à la charge portée par le carbone du groupement acétyle de l'anhydride méthane sulfonique acétique.



Mais on peut dire également dans le cadre du mécanisme (III) que la constante de l'équilibre éventuel ,

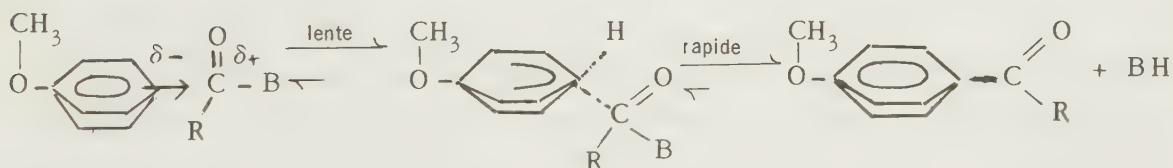
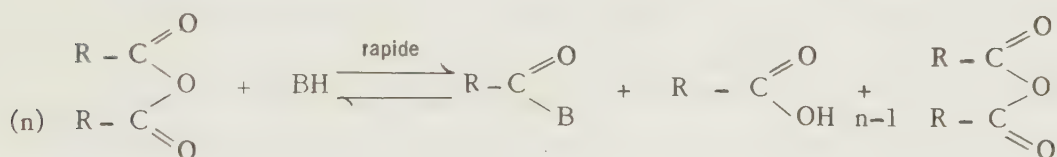


tout en restant très faible puisqu'il n'a jamais été possible de mettre en évidence spectralement l'ion acétylium, peut être plus grande dans le cas de l'anhydride carboxyméthane sulfonique acétique que dans le cas de l'anhydride méthane sulfonique acétique. Il en résulterait donc une différence de concentration en ion acétylium entre les deux solutions, et c'est ce qui expliquerait leur différence de réactivité .

Nous avons vu cependant que tous les résultats expérimentaux sont parfaitement compatibles avec le mécanisme (I), alors que pour expliquer le mécanisme (III) nous avons été amenés à admettre que les valeurs expérimentales relatives à la détermination de l'ordre partiel par rapport à l'acide protonique, pouvaient être entachées d'erreurs. Nous ne pensons pas tout de même que ceci puisse constituer une preuve suffisante pour éliminer de façon définitive le mécanisme III. Toutefois, nous pouvons apporter d'autres arguments qui tendent à prouver que ce mécanisme III est moins probable que le mécanisme I. Nous avons en effet supposé dans le mécanisme III que la formation de l'ion acétylium était une étape rapide et que l'action de cet ion sur les composés aromatiques était lente. Or, dans le cas de la nitration des composés aromatiques très réactifs par l'ion nitronium , INGOLD et ses collaborateurs (113) ont montré que c'est exactement l'inverse qui se produit. L'ion nitronium est formé dans une étape lente et réagit ensuite rapidement sur les composés aromatiques. Par conséquent, dans la mesure où l'on peut considérer que les ions acétylium et nitronium ont une réactivité comparable vis-à-vis des composés aromatiques, on devrait observer une réaction d'or-

dre zéro par rapport à ces composés, ce qui est contraire aux faits expérimentaux et au mécanisme III. De plus, on sait que l'ion acétylium est formé dans les solutions d'halogénure d'acétyle et d'halogénure d'aluminium, de bore, d'antimoine (57-60). Or, à l'aide de ces solutions, l'acétylation de l'anisol, du mésitylène, du m-xylène et même du benzène beaucoup moins réactif que les précédents, se fait avec des rendements pratiquement identiques et toujours supérieurs à 80% (5). Ces réactions sont dans tous les cas très rapides.

Or, nous avons vu qu'à partir des solutions d'acide méthane sulfonique ou carboxyméthane sulfonique dans l'anhydride acétique, le rendement de l'acétylation de l'anisol, du mésitylène, du m-xylène ne dépasse jamais 50% et la constante de vitesse de ces réactions dépend de la nature des composés aromatiques. Elle est multipliée en effet, par 2,4 lorsqu'on passe du m-xylène au mésitylène et par 3,2 lorsqu'on passe du m-xylène à l'anisol. Ceci montre donc que ce n'est pas la même espèce qui réagit dans les deux types de solutions, et par conséquent que l'agent responsable de la C-acétylation dans les solutions d'acide protonique dans l'anhydride acétique est probablement un anhydride dissymétrique en accord avec le mécanisme I. Nous représenterons donc ce mécanisme par les réactions suivantes :



Il ne nous est pas possible provisoirement de préciser davantage ce point de vue. Nous poursuivons dans ce but, d'une part, une étude de la stéréochimie de l'addition des anhydrides dissymétriques sur les composés éthyléniques (114), d'autre part, une étude sur les corrélations du type TAFT-HAMMET entre les réactions de ce type et les réactions susceptibles d'intervenir par l'intermédiaire d'un ion. Il est bien évident que les renseignements apportés par ces travaux ne nous permettront pas de connaître la vitesse d'éjection du proton de l'état de transition ou de l'intermédiaire. Les mesures isotopiques nécessaires à la compréhension de ce phénomène constitueront l'étape suivante de nos recherches entreprises sur l'étude de ce mécanisme.

— PARTIE EXPERIMENTALE —

Spectrographie Raman .

Appareillage : Nous avons utilisé le spectrographe HILGER E-612 de dispersion $17 \text{ \AA}$ par mn. à $4358 \text{ \AA}$, et $24 \text{ \AA}$ par mn. à $4650 \text{ \AA}$. Le filtre employé est une solution saturée de nitrite de sodium, les fentes ont une ouverture de $0,075 \text{ mn}$. Le tube contenant l'échantillon a une capacité de 7 cm^3 . La radiation excitatrice ($4358 \text{ \AA}$) est émise par 4 lampes à vapeur de mercure, d'une puissance de 1500 watts. Le récepteur est une plaque photographique " Ilford chromatic G 30 "

Dans ces conditions les spectres sont obtenus après un temps de pose égal à 15 minutes. Les nombres d'ondes sont repérés en comparant les spectres étudiés à un spectre de référence obtenu en surimposant le spectre de la lampe à vapeur de mercure à celui d'une lampe contenant un mélange d'argon et de krypton. Nous ne pensons pas pouvoir donner une précision supérieure à $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ pour les raies les plus fines, et $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ pour celles qui ont des sommets très arrondis . Les microdensitogrammes que nous avons reproduits sont ceux des raies stockes. Ils ont été obtenus à l'aide du microdensitomètre " VASSY " construit par la maison C-D-C. *

— PRODUITS UTILISES

1) *Acide sulfurique* : L'acide sulfurique R.P. a été bidistillé sous le vide constant d'une électropompe, en présence de quelques cristaux de permanganate de potassium. L'appareil à distiller est totalement en verre. Les rodages sont graissés à l'aide de l'acide sulfurique lui-même. Cette distillation nous fournit un acide dont la teneur (98,3%) est fixée par l'azéotrope et dont le spectre Raman n'a pratiquement pas de fond continu .

* Nous remercions Monsieur GAUFRES, Professeur à la Faculté des Sciences de MONTPELLIER, pour avoir mis cet appareil à notre disposition .

L'acide anhydre a été préparé par addition à l'acide à 98,3% de la quantité d'anhydride sulfurique nécessaire à la neutralisation de toute l'eau qu'il contient. L'anhydride bidistillé dans un appareil totalement en verre est ensuite distillé une troisième fois et recueilli dans l'acide sulfurique à 98,3%. Le spectre Raman de l'acide anhydre ainsi obtenu a un fond continu toujours plus important que celui de l'acide correspondant à l'azéotrope. Dans les deux cas il est nécessaire d'utiliser ces produits fraîchement préparés, car l'intensité du fond continu augmente en fonction du temps.

2) *Anhydride acétique* : Nous utilisons l'anhydride acétique R.P. purifié en le mettant à reflux 5 jours sur tournure de magnésium. Il est ensuite bidistillé dans un appareil totalement en verre (115).

3) *Acide acétique* : C'est un produit R.P. séché sur du sulfate de cuivre anhydre et redistillé (115).

4) *Acide méthane sulfonique* : Le produit commercial est mis à reflux deux heures en présence d'anhydride méthane sulfonique en excès par rapport à l'eau contenue dans l'acide. Après une double distillation on utilise le produit qui passe entre 170 et 178° sous 0,25 mm. Son point de fusion est alors de 19,5°C. Son spectre Raman ne présente pas de raie à 1050 cm⁻¹ caractéristique de l'ion méthane sulfonate.

5) *Cétène* : Le kétène est préparé par thermolyse de l'acétone à l'aide de la lampe décrite par J.W. WILLIAMS et C. HURD (116).

— REALISATION DES SOLUTIONS ET OBTENTION DES SPECTRES.

1 — *Solutions d'acide sulfurique et d'anhydride acétique.*

L'anhydride acétique dont la température est abaissée à -20°C est ajouté par petites fractions à l'acide sulfurique liquide, maintenu à la limite de la cristallisation. Après homogénéisation, la solution visqueuse ainsi obtenue est dégazée (en la maintenant à -10°C) sous vide (0,5 mm Hg) afin d'éliminer les microscopiques bulles gazeuses formées au cours de la réaction. Ces bulles seraient gênantes par la diffusion Rayleigh qu'elles provoqueraient.

Cette solution est alors répartie dans six tubes Raman différents, toujours maintenus à -10°C. Chacun de ces tubes est ensuite mis en place successivement dans le spectrographe pour une durée de 2,5 minutes. On obtient ainsi un temps de pose total égal à 15 minutes, et un spectre Raman avec un minimum de fond continu. Toutefois, en utilisant l'acide sulfurique à 100% qui a un fond continu plus important que celui de l'acide à 98,3%, il n'a pas été possible d'obtenir les spectres de solutions con-

tenant 0,9 et 1 mole d'anhydride acétique pour une mole d'acide sulfurique .

2 — *Solutions d'anhydride sulfurique dans l'acide acétique .*

La réalisation de ces solutions est particulièrement délicate. Nous avons été amenés à entraîner à l'aide d'un courant d'air sec, les vapeurs saturantes d'anhydride sulfurique à la surface d'une quantité déterminée d'acide acétique. Celui-ci maintenu liquide à la limite de la cristallisation, est agité magnétiquement. La température de la solution est abaissée progressivement au fur et à mesure de l'addition d'anhydride sulfurique. L'appareillage en verre est muni de rodages, de façon à pouvoir séparer de l'ensemble le ballon contenant l'acide acétique. Ceci nous a permis de contrôler par pesées successives la quantité d'anhydride sulfurique absorbée. Les spectres Raman des solutions ainsi obtenues ont été relevés de la même façon que précédemment .

3 — *Action du cétène sur l'acide méthane sulfonique .*

Le gaz sortant de l'appareil de cracking (116) est amené à travers 2 pièges à -10 et -30°C dans un barboteur maintenu à -30°C , contenant une solution équimoléculaire d'acide méthane sulfonique dans l'éther éthylique anhydre. La quantité de cétène absorbée est déterminée d'une part, par un étalonnage préalable de la lampe, et d'autre part, par pesées successives du barboteur. La solution ainsi obtenue est portée dans le spectrographe Raman pendant 20 minutes pour obtenir le spectre. La toxicité du cétène étant du même ordre que celle de l'acide cyanhydrique, il est nécessaire de manipuler avec précautions, et de se protéger avec un masque . (117)

4 — *Solutions d'anhydride acétique et d'acide méthane sulfonique .*

Pour réaliser ces solutions et obtenir leur spectre Raman, nous avons opéré de la même façon que pour les solutions d'acide sulfurique et d'anhydride acétique. Nous donnons dans le tableau XVIII les raies des spectres des différentes solutions d'acide méthane sulfonique et d'anhydride acétique .

Nous devons signaler que l'obtention de tous les spectres Raman ainsi obtenus est très délicate en raison du fond continu. Il est nécessaire d'opérer dans une vaisselle en verre rigoureusement propre, en évitant le contact des produits avec les rodages .

TABLEAU XVIII

FREQUENCES EN CM^{-1}	ESPECES AUXQUELLES APPARTIENT LA RAIE	0,5	1	2	3	4
300	$\text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3$	f	f	f	f	f
325 331-335	$\text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3$ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	F	F	F	mF	m
346 354	$\text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3, \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ $(\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{O}$	TF	TF	TF	TF	TF
398	$\text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3$	mf	f	f	tf	tf
496 503	$\text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3$ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	m	m	m	mf	f
520	$\text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3$	F	F	TF	F	F
536	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	F	m	f	tf	
618 625	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3$	F	TF	TF	TF	TF
648 668	$(\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{O}$ $(\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{O}$	tf	tf f	f m	m TF	F TF
720	$\text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3$	F	TF	TF	TF	TF
772 - 766	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	TF	TF	F	m	tf
784 - 803	$(\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{O}$		tf	m	f	TF
900 - 898	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}, \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	m	m	m	m	m
1010	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$			f	m	mF
1050	CH_3SO_3^-	tf				
1142		f	f	f	f	
1177	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}; \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, (\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{O}$	m	m	m	m	m
1200	$\text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3$	f	m	mF	m	m
1375	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}, (\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{O},$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3$	m	m	m	m	m
1430	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}, (\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3$	F	F	F	F	F
1754	$(\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{O}$		tf	m	mF	mF
1806	$(\text{CH}_3 - \text{CO})_2\text{O}$		tf	m	mF	mF
1815	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}, \text{CH}_3\text{SO}_3 - \text{COCH}_3$		tf	m	mF	mF

Composition de la solution exprimée en moles d'anhydride acétique pour 1 mole d'acide méthane sulfonique.

tf = très faible ; f = faible ; mf = moyenne à faible ; m = moyenne ; mF = moyenne à forte

F = forte ; tF = très forte .

Spectrographie Ultra - Violette .

Les spectres Ultra-Violets ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur JOUAN " Graphispectral " .

Dans le cas où le spectre est relevé dans un solvant transparent aux U-V, tel que l'alcool éthylique ou l'acide sulfurique, des cellules de 1cm d'épaisseur sont utilisées. Dans le cas contraire, par exemple pour étudier le spectre U-V de l'ion acétyl sulfate en solution dans l'acide acétique, nous avons utilisé des cellules à épaisseur variable. Les solutions d'anhydride sulfurique dans l'acide acétique, ou d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, préparées par la même technique que celle utilisée en spectrographie Raman sont placées dans la cellule de mesure dont l'épaisseur est réglée à 1/ 100 mm. L'épaisseur de la cellule de référence contenant de l'acide acétique anhydre est alors réglée de façon à compenser l'absorption à 210 m μ de l'acide acétique de la cellule de mesure .

Les résultats obtenus dans ces conditions sont seulement relatifs à la position du maximum d'absorption .

Spectrographie Infra - Rouge .

Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur PERKIN-ELMER Infracord 237. Les fenêtres en chlorure de sodium d'une cellule démontable ont été protégées par des films de polyéthylène de 15 μ d'épaisseur. Ces films sont appliqués sur les fenêtres à l'aide d'une goutte de nujol. L'espacement des deux fenêtres ainsi protégées est assuré par une cale en argent de 15 μ d'épaisseur. On relève tout d'abord le spectre de cette cellule vide et ensuite remplie de la solution à étudier .

Réaction de Transposition .

Une solution contenant 0,2 mole d'acide sulfurique dans une mole d'anhydride acétique a été chauffée à 80°C pendant 15 minutes. Après hydrolyse et traitement au carbonate de baryum la totalité de l'acide sulfurique est récupérée sous la forme de carboxyméthane sulfonate de baryum plus soluble que le sulfate. (Il est nécessaire d'ajouter une quantité de carbonate beaucoup plus importante que dans le cas de l'acide sulfurique pour précipiter le sel). Ce dernier est essoré, lavé à l'eau, séché et pesé . On lui ajoute alors en milieux aqueux la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour

précipiter le baryum et libérer l'acide carboxyméthane sulfonique. Après essorage la solution aqueuse d'acide carboxyméthane sulfonique est traitée au noir animal et éventuellement concentrée avant d'étudier son spectre Raman .

Dans un dessiccateur sous vide et en présence d'anhydride phosphorique pendant au moins huit jours, l'acide carboxyméthane sulfonique est alors suffisamment concentré pour cristalliser avec 2 moles d'eau après une agitation énergique à l'aide d'une baguette de verre. Son point de fusion est de 76°C .

Réactions secondaires .

A.J. VAN PESKI (46) a montré que si l'on chauffe un mélange équimoléculaire d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, la totalité de l'acide sulfurique ne se transforme pas en acide carboxyméthane sulfonique. L'auteur a récupéré après hydrolyse et traitement au carbonate de baryum, une partie importante de l'acide sulfurique (50%) sous la forme de sulfate de baryum, et l'autre partie sous forme de carboxyméthane sulfonate de baryum. Mais en plus il a obtenu un produit secondaire en très petite quantité, et contenant du soufre. Dans le but d'apprécier l'importance de cette réaction secondaire, nous avons repris l'expérience de VAN PESKI. Nous avons chauffé à 100°C pendant 15 minutes, une molécule gramme de chaque composé et constaté dans le spectre U-V des eaux de décomposition de ce mélange équimoléculaire, la présence de trois bandes d'absorption à 220, 250 et $290\text{ m}\mu$. Aucune de ces bandes n'appartient à l'acide sulfurique, ni à l'acide acétique, ni à l'acide carboxyméthane sulfonique. Par cristallisation fractionnée selon la méthode indiquée par VAN PESKI, nous avons séparé 0,5 gramme de la substance déjà signalée par cet auteur et qui possède une double absorption à $220 - 250\text{ m}\mu$, l'autre espèce absorbe à $290\text{ m}\mu$, mais n'a pas été isolée. Nous avons fait le bilan réactionnel par rapport à l'acide sulfurique introduit dans le milieu et avons récupéré la totalité de cet acide aux erreurs expérimentales près, soit sous forme de sulfate de baryum, soit sous forme de carboxyméthane sulfonate de baryum . Ceci nous montre que dans ces conditions pourtant favorables à la formation des espèces secondaires ainsi que nous allons le voir, ces réactions ont une importance très faible, (inférieure à 1%) par rapport à l'acide sulfurique :

Dans le but d'analyser l'importance de ces réactions secondaires dans le cas des solutions capables de provoquer l'acétylation des composés aromatiques, nous avons étudié à l'aide de la spectrographie U-V les eaux de décomposition de la réaction de transposition réalisée à partir d'une solution contenant 0,2 mole d'acide sulfurique dans 1 mole d'anhydride acétique. Nous n'avons observé alors aucune trace des bandes d'absorption précédentes à 220, 250, $290\text{ m}\mu$. Nous avons noté également l'absence de

toute trace de sulfate de baryum. Ceci prouve par conséquent que dans ce cas, la transposition est totale, exempte de réactions secondaires.

Réactions concurrentes d'acétylation et de sulfonation des composés aromatiques.

a) Cas du benzène.

Le mélange contenant 0,4 mole d'anhydride acétique, 0,04 mole d'acide sulfurique et 0,1 mole de benzène préparé à 0°C est maintenu à 50°C pendant 40 minutes. Il est ensuite décomposé par 50 cc d'eau et extrait avec trois fois 75 cc d'éther. L'éther lavé deux fois avec 75 cc d'eau est chassé et le benzène distillé.

Le spectre UV du résidu repris dans l'alcool ne présente pas l'absorption caractéristique de l'acétophénone. ($\xi \lambda$ 241 m μ = 16250).

Les eaux contenant l'acide benzène sulfonique et l'acide acétique sont concentrées à 2/3 sous vide afin d'éliminer l'acide acétique, et ensuite diluées à un litre. Le spectre UV de ces eaux neutralisées par la soude indique que 0,00014 mole d'acide benzène sulfonique a été synthétisée au cours de la transposition $C_6H_5SO_3Na$ ($\xi \lambda$ 263 m μ = 350).

b) Cas de l'anisol.

Un processus identique au précédent a été utilisé pour déterminer la concentration en acide p-méthoxybenzène sulfonique formé dans les réactions du tableau V (chapitre III). $CH_3-O-C_6H_4-SO_3Na$ ($\xi \lambda$ 231 m μ = 18880).

La partie soluble dans l'éther est distillée. L'anisol qui n'a pas réagi passe à 50°C sous 20 mm, la p-méthoxyacétophénone à 115°C sous 1,5 mm. Point de fusion 39° 5 C. D.N.P. (F 231° C).

Réactions préliminaires aux études cinétiques d'acétylation.

Ces réactions sont toutes en phase homogène. Après avoir vérifié que l'agitation n'a aucune influence sur le rendement, nous avons opéré dans un ballon à une tubulure muni d'un réfrigérant et protégé de l'humidité par un tube à chlorure de calcium.

La température a été réglée à $\pm 1^\circ C$ par un thermostat. On hydrolyse à la glace, extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther. Le résidu est fractionné par distillation sous vide et pesé. Les résultats obtenus sont reproduits dans les tableaux XIX et XX.

TABLEAU XIX

	t°C	TEMPS de REACTION	P-METOXYACETOPHENONE en MOLE	PRODUIT de CONDENSATION
(CH ₃ CO) ₂ O 1 mole	40°C	2 H.	0,022	0 g.
CH ₃ SO ₃ H 0,1 mole	40°C	8 H.	0,050	0 g.
Anisol 0,5 mole	40°C	16 H.	0,065	0,1 g.
	reflux	1 H.	0,21	4,2 g.
(CH ₃ CO) ₂ O 1 mole	40°C	15 mn.	0,035	0 g.
CH ₂ SO ₃ H CO ₂ H 0,025 mole	40°C	30 mn.	0,066	0 g.
Anisol 0,5 mole	40°C	1 H.	0,079	0 g.
	40°C	3 H.	0,118	1,4 g.
	40°C	14 H 30 mn	0,136	3,6 g.
	40°C	23 H 15 mn	0,134	5,2 g.

TABLEAU XX

	t° C	TEMPS de REACTION	CETONE en MOLE
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole + anisol 0,5 mole $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,1 mole	60°C	4 H.	0,132
" " + mésitylène 0,5 mole	60°C	4 H.	traces
" " + m-xylène 0,5 mole	60°C reflux	4 H. 4 H.	rien 0,0150
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole + anisol 0,5 mole $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 0,050 mole	60°C	4 H.	0,2
" " + mésitylène 0,5 mole	60°C	4 H.	0,18
" " + m-xylène 0,5 mole	60°C reflux	4 H. 4 H.	traces 0,102

La diméthyl 2-4 acétophénone a été caractérisée par :

son point d'ébullition : 92°C sous 5 mm.

sa semi carbazone : F 185°C

La triméthyl 2-4-6 acétophénone :

ébullition : 90°C sous 3 mm.

Dans le cas de l'anisol et du m-xylène nous avons vérifié que les réactions sont sélectives à plus de 99 % (C.P.V. colonne P.D.E.A.S.) .

Pour l'anisol après distillation de la p-métoxyacétophénone, il reste dans les conditions précisées (tableau XIX) un résidu qui distille sans point d'ébullition défini, entre 150°C et 250°C. Repris par l'alcool, ce résidu huileux abandonne un produit cristallisé. F. 137°C dont la masse molaire mesurée par cryoscopie dans le benzène est égale à 372 g. Son analyse correspond à :

$(C_9H_8O)_3$	calculé :	C 81,79	H 6,10	O 12,11
	trouvé :	C 81,89	H 6,17	O 12,17
				12,02

Le spectre IR de ce composé ne présente pas de bande cétonique, mais possède les bandes caractéristiques des groupements aromatiques. Le test au tétranitrométhane indique également la présence de plusieurs liaisons éthyléniques .

Nous avons vérifié que parmi les produits en présence dans cette réaction, seule la p-métoxyacétophénone à reflux en milieu acide donne un produit analogue. Nous l'avons donc défini comme provenant de la condensation de cette cétone .

Mesures cinétiques .

Ces mesures ont été effectuées par dilatométrie .

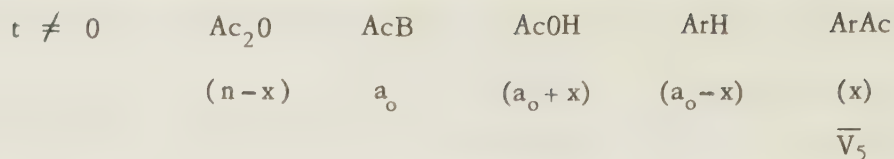
Principe de la méthode.

Nous considérerons le cas de l'acétylation.

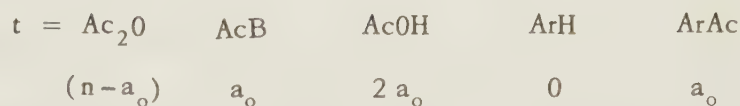
A l'origine ($t = 0$) le mélange réactionnel est représenté de la façon suivante :

$t = 0$	Ac ₂ O	Ac B	AcOH	ArH
	n	a ₀	a ₀	a ₀
	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_3$	$\bar{V}_4$

A un temps t différent de zéro :



Au temps t infini :



n , a_o et x représentent la concentration de chacun des constituants du mélange, $\overline{V}_1$, $\overline{V}_2$, $\overline{V}_3$, $\overline{V}_4$, $\overline{V}_5$ leur volume molaire partiel. En appelant V_o , V_t et V_∞ le volume initial, le volume à un instant t , et le volume final, on peut écrire

$$V_o - V_\infty = a_o [\overline{V}_1 - \overline{V}_3 + \overline{V}_4 - \overline{V}_5]$$

et

$$V_t - V_\infty = (a_o - x) [\overline{V}_1 - \overline{V}_3 + \overline{V}_4 - \overline{V}_5]$$

$V_o - V_\infty$ étant une constante au cours d'une expérience donnée, il vient :

$$\frac{a_o}{a_o - x} = \frac{1}{V_t - V_\infty} \cdot \text{constante}$$

Pour une réaction du premier ordre :

$$\text{Log } (V_t - V_\infty) = -Kt + \text{constante}$$

Méthode classique :

Elle consiste à porter en fonction du temps, l'expression $\log (V_t - V_\infty)$ et à mesurer la pente de la droite obtenue. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle attribue au "point infini" généralement connu avec une imprécision relativement grande, un poids statique beaucoup trop important par rapport aux autres points.

Méthode de GUGGENHEIM (111) :

GUGGENHEIM a imaginé une méthode qui permet de se passer du volume en fin de réaction.

Il a considéré un intervalle de temps T long par rapport au temps de demi-vie et les volumes aux temps t et $T + t$

ainsi :

$$V_t - V_\infty = A \cdot e^{-Kt}$$

$$V_{t+T} - V_\infty = A \cdot e^{-K(T+t)}$$

$$V_t - V_{T+t} = A \cdot e^{-Kt} \cdot (1 + e^{-KT})$$

$$V_t - V_{T+t} = A \cdot e^{-Kt} \cdot (\text{constante})$$

et

$$\text{Log } V_t - V_{T+t} = -Kt + \text{constante}$$

La pente de la droite obtenue en portant $\text{Log } V_t - V_{T+t}$ en fonction du temps est la constante de vitesse de la réaction.

Un inconvénient de cette méthode est de ne pas utiliser pour le calcul de K , le milieu de la courbe expérimentale et de se priver ainsi de la meilleure partie de l'expérience.

Méthode de SCHMITT (112) :

Si nous reprenons la relation

$$V_t = V_\infty + (V_0 - V_\infty) e^{-Kt}$$

on peut toujours effectuer les mesures à des intervalles de temps égaux. Nous aurons alors la série expérimentale :

$$0, h, 2h, \dots, ih, \dots, (n-1)h$$

$$V_0, V_1, V_2, \dots, V_i, \dots, V_{(n-1)}$$

$$V_i = V_\infty + (V_0 - V_\infty) e^{-Kt}$$

$$V_{i+h} = V_\infty + (V_0 - V_\infty) e^{-K(t+h)}$$

$$V_{i+2h} = V_\infty + (V_0 - V_\infty) e^{-K(t+2h)}$$

Un calcul simple donne :

$$\frac{V_{i+2h} - V_{i+h}}{V_{i+h} - V_i} = e^{-Kh}$$

On peut ainsi rapidement reconnaître si une série expérimentale donnée satisfait à une cinétique du premier ordre, (la constante du rapport précédent nous donne ce critère), ou bien, s'il y a une dérive de la constante expérimentale. Dans ce cas, le rapport précédent varie légèrement au cours de la réaction .

On peut donc obtenir la valeur de K en se donnant i et h .

La valeur de la constante K sera mieux déterminée si nous faisons intervenir tous les points expérimentaux avec h le plus grand possible .

Il vient alors :

$$e^{-hK} = \frac{\sum (V_{i+2h} - V_{i+h})}{\sum (V_{i+h} - V_i)}$$

Méthode des moindres carrés :

Il est possible également de déterminer directement à partir des mesures expérimentales, les paramètres de l'exponentielle de régression .

$$V_t = V_{\infty} + (V_0 - V_{\infty}) e^{-Kt}$$

V_{∞} , $V_0 - V_{\infty}$, K sont alors considérés comme des paramètres ajustables que l'on détermine en utilisant toutes les données. Les mesures sont traitées par la méthode des moindres carrés suivant un procédé décrit par DEMING (118). C'est un procédé itératif qui partant de valeurs approchées nous amène après n cycles de calculs identiques à des valeurs qui minimisent la somme des carrés des écarts : $V_{\text{obs.}} - V_{\text{calc.}}$

L'inconvénient de cette méthode est sa longueur. Elle est impraticable pour qui ne dispose pas d'une calculatrice électronique. G. LAMATY a programmé en Fortran 1 le calcul de l'exponentielle de régression pour l'ordinateur I.B.M. 1620 de la Faculté des Sciences de MONTPELLIER. Quelques minutes de calculs sont alors suffisantes pour traiter complètement l'ensemble des données expérimentales d'une cinétique* .

* Nous remercions Monsieur G. LAMATY, Professeur à la Faculté des Sciences de MONTPELLIER, pour avoir bien voulu mettre ce programme à notre disposition .

Un inconvénient de cette méthode est qu'elle détermine les constantes de l'exponentielle de régression passant au mieux par les points expérimentaux, mais elle ne permet pas d'apprécier la dérive éventuelle de la constante de vitesse.

Remarque

Il n'est pas nécessaire de connaître le volume absolu du mélange réactionnel. La mesure de la variation de hauteur du ménisque dans le capillaire suffit.

Il est en effet facile de démontrer que :

$$\log (V_t - V_{t+T}) = \log (Z_t - Z_{t+T})$$

à une constante près, et que cette constante n'affecte pas la pente de la droite. Z_t est la hauteur du ménisque à l'instant t . Soit W le volume de la chambre réactionnelle et S la section du capillaire.

Nous avons :

$$V_t = W + S (Z_t)$$

$$V_{t+T} = W + S (Z_{t+T})$$

$$\log (V_t - V_{t+T}) = \log S (Z_t - Z_{t+T})$$

$$\log (V_t - V_{t+T}) = \log (Z_t - Z_{t+T}) + \log S$$

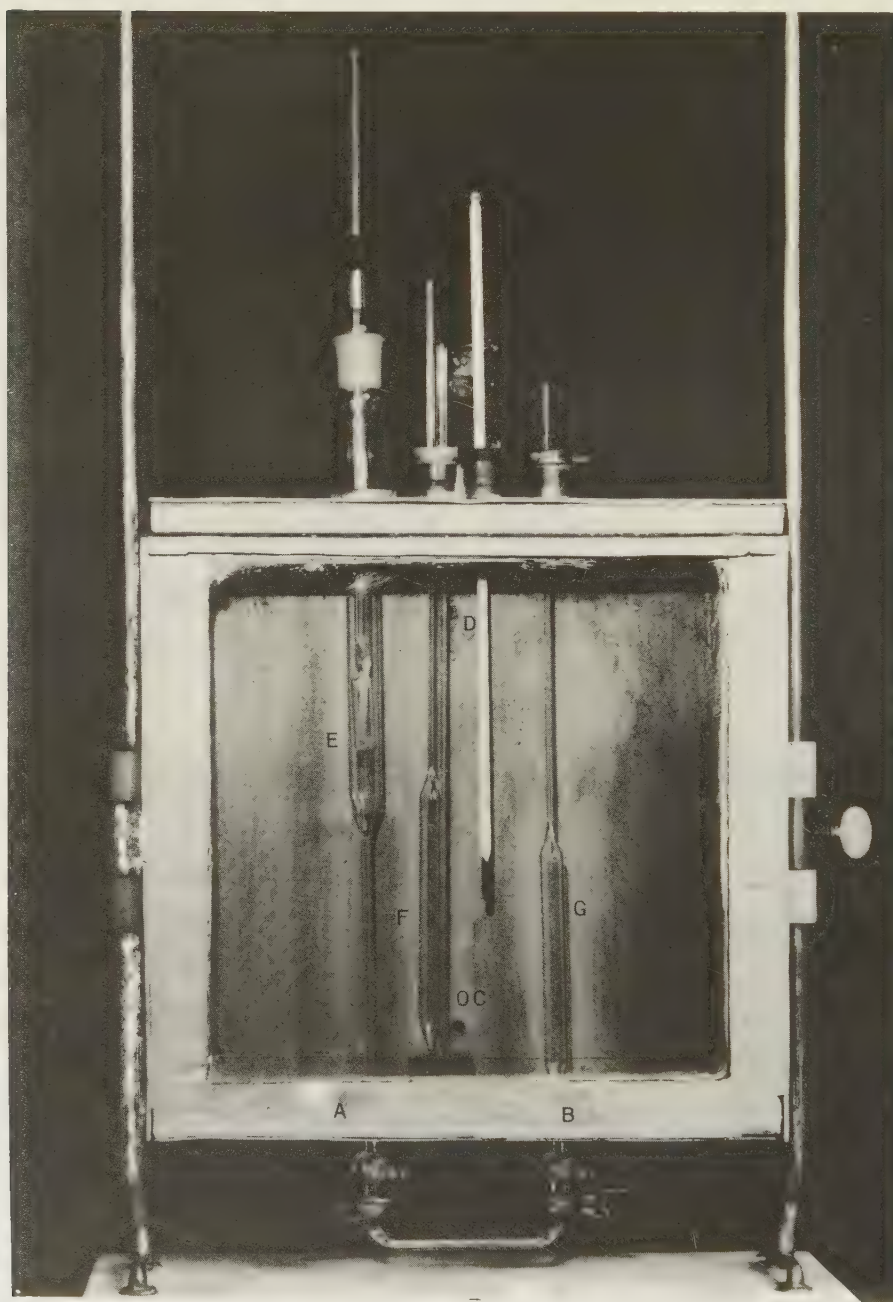
$$\log (V_t - V_{t+T}) = \log (Z_t - Z_{t+T}) + \text{constante}.$$

Il suffit donc de connaître les différentes positions du ménisque liquide dans le capillaire aux instants $t_1, t_2 \dots t_n$.

APPAREILLAGE .

L'appareil qui nous a servi à effectuer les mesures est représenté sur la fig. (VI).

FIGURE VI



E Cuve de Mélange

F Dilatomètre de Référence

Les deux dilatomètres de mesure et de référence sont placés dans un bac calorifugé dont une paroi est constituée par une plaque de verre optiquement plane. Ce bac est alimenté en C et D par de l'eau provenant d'un thermostat universel modèle WOBSEY TYPE U8 . Il est possible dans ces conditions de maintenir une température constante à quelques centièmes de degré pendant plusieurs heures. Les bulbes des deux dilatomètres de mesure et de référence sont identiques et surmontés d'un tube capillaire de diamètre interne voisin de 0,75 mm et de section constante ; ceci a été contrôlé en faisant déplacer une goutte de mercure dans le capillaire et en mesurant la longueur de la goutte à l'aide d'un comparateur. La verticalité des tubes est assurée à l'aide de trois vis de réglage. Ce bac calorifugé contient également une cuve de mélange reliée au dilatomètre de mesure par les robinets A et B .

Les solutions sont réalisées à partir d'anhydride acétique et d'acide méthane sulfonique anhydre obtenu comme nous l'avons décrit précédemment. L'acide sulfurique utilisé est l'acide 100% de la Société " THE BRITISH DRUG HOUSES L.T.D. Laboratory Chemicals Divisions, Poole England " .

Dans tous les cas, les acides ont été prélevés du même échantillon. Toutes les pesées ont été faites au 1/10 mg.

Dans le cas des cinétiques d'acétylation, les solutions d'acide protonique (après transposition, lorsqu'il s'agit de l'acide sulfurique) sont placées dans la cuve de mélange. On porte également dans cette cuve suspendue à un tube capillaire, un petit seau en pyrex contenant le composé aromatique, préalablement séché et bidistillé.

Une extrémité du tube capillaire plonge au fond du seau et l'autre extrémité est maintenue à l'extérieur par un joint de caoutchouc. Après 15 minutes de thermostatisation, on mélange le composé aromatique à la solution d'acide protonique dans l'anhydride acétique, en enfonçant à l'aide du tube capillaire le seau en pyrex dans la solution et en envoyant par ce même tube, quelques bulles d'air au fond du seau pour homogénéiser. On détermine ainsi le temps zéro très correctement. Après homogénéisation, les robinets A et B sont ouverts et le dilatomètre de mesure rempli par aspiration jusqu'à une hauteur déterminée dans le capillaire. Le robinet B est alors fermé. Lorsque la thermostatisation est atteinte, (environ 12 minutes après le temps zéro), on repère le ménisque liquide au cathétomètre, et on effectue des lectures de hauteur de ménisque à des intervalles de temps déterminés. Nous avons pour certaines mesures particulières (appréciation de V_0) ramené le temps de première lecture à 8 minutes après le temps zéro. Ceci en thermostatisant un compartiment spécialement aménagé, contenant l'ensemble des robinets A et B. Cette thermostatisation a été réalisée à l'aide d'un système thermomètre à contact - relais - soufflerie à air chaud . Dans le cas des cinétiques

de transposition, les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique sont réalisées à 0°C, pour pouvoir contrôler la réaction. Par la suite, ces solutions sont aspirées directement dans le dilatomètre de mesure par l'intermédiaire du robinet B. Après thermostatisation, on enlève le surplus du liquide en haut du capillaire et on ramène le ménisque liquide dans le champ du cathétomètre.

Dans les deux cas un deuxième cathétomètre pointé sur le dilatomètre de référence rempli de solvant pur, permet d'introduire sur la lecture du dilatomètre de mesure, une correction pour les fluctuations de température. Les volumes des dilatomètres ont été de 15 cm³ pour les réactions de transposition, et pour certaines réactions d'acétylation. Pour d'autres réactions d'acétylation dont la constante de vitesse est très lente, un dilatomètre de 47,5 cm³ a été utilisé.

Résultats expérimentaux.

Nous donnons : chapitre V, tableau XIV un exemple de calcul d'une constante de vitesse par la méthode de GUGGENHEIM. Chapitre V, tableaux XV et XVI, deux exemples de calcul par la méthode de SCHMITT. Nous avons reproduit ci-dessous pour quelques mesures cinétiques, les valeurs comparées de la constante de vitesse calculée par la méthode des moindres carrés ($K_{IBM\ 1620}$) et par la méthode de GUGGENHEIM ($K_{GUGGENHEIM}$) ou par la méthode de SCHMITT ($K_{SCHMITT}$).

1°) Réactions de transposition.

TABLEAU XXI

SOLUTIONS ETUDIEES	TEMPERATURE	$K_{GUGGENHEIM}$	$K_{SCHMITT}$	$K_{IBM\ 1620}$
$(CH_3CO)_2O$ 1 mole CH_3CO_2H 0,174 mole H_2SO_4 0,00936 mole	40°C	0,0539 mn ⁻¹		0,0554 ± 0,0005 mn ⁻¹
$(CH_3CO)_2O$ 1 mole H_2SO_4 0,1 mole	42,45°C	0,1038 mn ⁻¹		0,1064 ± 0,0013 mn ⁻¹

2°) Réactions d'acétylation .

TABLEAU XXII

SOLUTIONS ETUDIEES	TEMPERATURE	$K_{\text{GUGGENHEIM}}$	K_{SCHMITT}	$K_{\text{IBM 1620}}$
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 mole $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,1 mole anisol 0,1 mole	40°C	0,00232 mn ⁻¹		0,00221 ± 0,00008 mn ⁻¹
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 0,025 mole anisol 0,1 mole	40°C		0,0295 mn ⁻¹	0,0294 ± 0,0006 mn ⁻¹
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 1 mole $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 0,025 mole mésitylène 0,1 mole	80°C		0,00696 mn ⁻¹	0,00687 ± 0,0001 mn ⁻¹

L'accord est satisfaisant entre les valeurs des constantes de vitesse calculées par les différentes méthodes .

Mesure de la vitesse à l'origine .

Nous avons confondu V_0 avec la pente de la tangente à l'exponentielle en essayant de nous placer le plus près possible de l'origine. En fait, même en prenant beaucoup de précautions, ainsi qu'il a été dit précédemment, les premiers pointés n'ont pu être réalisés que 8 minutes après le temps zéro. Nous avons constaté, les cinétiques d'acétylation étant lentes, que les points de l'exponentielle compris entre 8 et 12 minutes sont pratiquement confondus avec la tangente .

Nous avons par conséquent défini V_o comme le rapport :

$$\frac{h_2 - h_1}{t_2 - t_1}$$

h_1 et h_2 correspondant respectivement aux hauteurs de ménisque après $t_1 = 8$ minutes, $t_2 = 12$ minutes du temps zéro. Malgré le manque de rigueur de cette méthode inhérente aux multiples erreurs expérimentales possibles, nous pensons avoir ainsi apprécié la vitesse à l'origine de cette réaction. Les résultats obtenus sont consignés dans le chapitre V, fig. V.

CONCLUSION

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la structure des solutions d'acide sulfurique et d'anhydride acétique. Nous avons montré dans les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique, l'existence prépondérante de l'ion acétyl sulfate. L'existence de cet ion avait été postulée, mais également contestée. Nous avons mis en évidence à cette occasion que les réactions par lesquelles se forment cet ion constituent un système réversible et que la formation de l'ion pyrosulfate neutre dans les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique passe par l'intermédiaire de l'ion acétyl sulfate .

Dans une deuxième partie, il a été prouvé que l'ion acétyl sulfate n'est pas une espèce susceptible de C-acétyler les systèmes aromatiques, et que l'espèce intermédiaire capable de provoquer la C-acétylation provient de la transposition de l'ion acétyl sulfate en ion carboxyméthane sulfonate, transposition suivie de la réaction du nouvel ion ainsi formé avec l'anhydride acétique en excès . En étudiant les spectres de vibration des solutions d'acide méthane sulfonique et d'acide carboxyméthane sulfonique dans l'anhydride acétique, nous avons pu définir que l'espèce effectivement responsable de la C-acétylation dans les deux cas envisagés est un anhydride dissymétrique carboxylique sulfonique du type : $\text{CH}_3\text{-CO-OSO}_2\text{-CH}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}$ ou $-\text{COOH}$).

Enfin, dans une troisième partie, nous avons étudié sur la base de mesures cinétiques, le mécanisme de la C-acétylation dans des conditions expérimentales correspondant à des solutions de structure bien définie. L'ensemble de ces mesures nous a conduits à envisager une substitution entre le composé aromatique nucléophile et le carbone électrophile de l'anhydride dissymétrique non dissocié .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PRAILL P.F.G. Acylation réactions. Their applications and mechanisms - Pergamon Press 1963.
- (2) VILKAS M. Bull. Soc. Chim. 1961 - p. 2018.
- (3) BRICAS E. Bull. Soc. Chim. 1961 - p. 2001.
- (4) ALBERTSON N.F. Organic reactions. Vol. XII - p. 158 - 355.
- (5) GORE P.H. dans Friedel crafts and related reactions.
l'ouvrage de OLAH Vol. III - p. 1 à 381 - 1964.
G.A. Interscience publishers. John Wiley and Sons inc.
- (6) SATCHELL D.P.N. Quart. Rev. 1963 Vol. XVII n° 2 - p. 160 - 203.
- (7) FRANCHIMONT M. C.R. Acad. Sci. 1881 - p. 1054 - 1056.
- (8) FRIESE H. Patent Schrift. 24 nov. 1933 n° 588-709.
- (9) CORRIU R. Thèse Doct. ès-Sciences MONTPELLIER 1961.
- (10) DOUMANI T.F. et U.S. Patent 1946, 26 nov. n° 2. 411 823.
CUNEO J.F.
- (11) EMELEUS, SHARPE "Advances in Inorganic Chem. and Radio Chem"
Acad. Press. vol. 1 - p. 386.
- (12) PASCARD C.R. Acad. Sci. 1955, 240 - p. 2162.
- (13) GILLESPIE R.J. J. CHEM. SOC. 1950 - p. 2493.
- (14) GILLESPIE R.J. J. CHEM. SOC. 1950 - p. 2537.
- (15) GILLESPIE et J. CHEM. SOC. 1956 - p. 80.
OUBRIDGE
- (16) FENEANT S. Mem. Serv. Chim. état 1948 - p. 307.
- (17) RAJESWARA, RAO Indian J. of Physics 1940 - p. 359.
- (18) ALAN et LECKIE Trans Faraday Soc. 1936, p. 1700.
- (19) MILLEN D.J. J. Chem. Soc. 1950 - p. 2589.
- (20) HANTZSCH J. Für Physik Chem. 1907, 61 - p. 257.
- (21) ODDO et CASALINO Gazz, Chim. Ital. 1917, 47 (2) - p. 200.
- (22) CHEDIN J. C.R. Acad. Sci. 1935, T. 201 - p. 724.
Ann. Chim. 1937 8 - p. 243.
- (23) WALRAFEN G.E. J. Chem. Phys. 1964, vol. 40 n° 8 - p. 2326 - 2341.
- (24) CHEDIN J.
FENEANT S.
VANDONI R. Mém. Serv. Chim. état 35 1950 - p. 53.

- (25) BOURNE E.J. , STACEY M. , TATLOW J.C. , TEDDER J.
J. Chem. Soc. 1949, 4 - p. 2976 - 2979 .
- (26) BOURNE E.J. , TATLOW C.E.M. , TATLOW J.C.
J. Chem. Soc. 1950, - p. 1367 - 1369 .
- (27) BOURNE E.J. , STACEY , TATLOW C.E.M. , TATLOW J.C.
J. Chem. Soc. 1951 , - p. 826 - 833 .
- (28) BOURNE E.J. , HENRY. , TATLOW C.E.M. , TATLOW J.C.
J. Chem. Soc. 1952 - p. 4014 - 4019 .
- (29) BOURNE E.J. , STACEY M. , TATLOW J.C. , TEDDER J.M.
J. Chem. Soc. 1951 - p. 718 - 720 .
- (30) BOURNE E.J. , STACEY M. , TATLOW J.C. , WORRAL R.
J. Chem. Soc. 1954 - p. 2006 - 2012 .
- (31) BOURNE E.J. , STACEY M. , TATLOW J.C. , WORRAL .
J. Chem. Soc. 1958 - p. 3268 - 3282 .
- (32) BONNER T.G. et GABB E.G.
J. Chem. Soc. 1963 - p. 3291 .
- (33) MACKENZIE H.A.E. et WINTER E.R.S.
Trans. Faraday Soc. 1948, 44 - p. 159 .
- (34) MACKENZIE H.A.E. et WINTER E.R.S.
Trans. Faraday Soc. 1948, 44 - p. 243 .
- (35) BURTON H. et PRAILL P.F.G.
J. Chem. Soc. 1950 - p. 1203 .
- (36) BURTON H. et PRAILL P.F.G.
J. Chem. Soc. 1952 - p. 755 .
- (37) BURTON H. et PRAILL P.F.G.
J. Chem. Soc. 1953 - p. 827 .
- (38) BURTON H. et PRAILL P.F.G.
J. Chem. Soc. 1956 - p. 3933 .
- (39) BURTON H. et CHEESEMAN GG.W.H.
J. Chem. Soc. 1953 - p. 986 .
- (40) SATCHELL D.P.N.
J. Chem. Soc. 1960 - p. 1752 .
- (41) BURTON H. et PRAILL P.F.G.
J. Chem. Soc. 1950 - p. 2034 .
- (42) BURTON H. et PRAILL P.F.G.
J. Chem. Soc. 1951 - p. 529 .
- (43) BURTON et PRAILL P.F.G.
J. Chem. Soc. 1953 - p. 837 .

- (44) BURTON H. et CHEESEMAN G.W.H.
J. Chem. Soc. 1955 - p. 3089
- (45) BURTON H. et MUNDAY D.A.
J. Chem. Soc. 1957 - p. 1718.
- (46) VAN PESKI A.J.
Rec. Trav. Chim. Pays -Bas 1921 - p. 103-118.
- (47) RUSSEL et CAMERON
J. Amer. Chem. Soc. 1938 - p. 1345.
- (48) CASADEVALL A. , CAUQUIL G. , CORRIU R.
Bull. Soc. Chim. 1964 - p. 187.
- (49) MURRAY T.F. , KENYON W.O.
J. Amer. Chem. Soc. 1940 , 62 - p. 1230 - 1233
- (50) SATCHELL D.P.N. et JEFFERY E.A.
J. Chem. Soc. 1962 - p. 1887 - 1894.
- (51) GILLESPIE R.J.
J. Chem. Soc. - 1950 - p. 2997.
- (52) INGOLD C. K. Structure and mechanism in organic chemistry
Cornell University Press. 1953 - p. 295.
- (53) MAL'KOVA J. Gen. Chem. U.R.S.S. 1960, 30 - p. 2088.
J. Obs. Chim. 1954 p. 1157.
- (54) LEISTEN J. Chem. Soc. 1955 - p. 298.
1956 - p. 1572.
- (55) CASADEVALL A. , CAUQUIL G. , CORRIU R.
Bull. Soc. Chim. 1964 - p. 196.
- (56) GILLESPIE R.J. et ROBINSON E.A.
Canad. J. Chem. 1962, 40 p. 644 - 57
658 - 74
675 - 85
- (57) SUSZ B. et WUHRMANN J.J.
Hel. Chim. Acta 1957 , 40 - p. 722
1957 , 40 - p. 971.
- (58) COOK D. Cand. J. Chem. 1962 , 40 - p. 480.
- (59) OLAH G.A. , KUHN S.J. , TOLGESI et BAKER.
J. Amer. Chem. Soc. 1962 , 84 - p. 2733.
- (60) OLAH G.A. , TOLGESI , KUHN S.J. , MOFFAH , BASTIEN , BAKER.
J. Amer. Chem. Soc. 1963, 85 - p. 1328.

- (61) CASADEVALL A , CAUQUIL G. , CORRIU R.
Bull. Soc. Chim. 1964 - p. 204 .
1965 - p. 821 .
- (62) MICHEL G. Spectrochim. Acta. 1952 , 5 - p. 218 - 237 .
- (63) DUYCKANTS G. et MICHEL G.
Anal. Chim. Acta 1948 , 2 - p. 750 - 760 .
- (64) GERDING H. et MAARSEN J.W.
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1958, 77 - p. 374 .
- (65) SIMON A. et KRIEGSMANN H.
Ber. 1956 , 89 - p. 1718 .
- (66) HOULTON H. G. et TARTAR H.V.
J. Amer. Chem. Soc. 1938 , 60 - p. 544 .
- (67) ODDO et CASALINO
Gazz. Chim. Ital. 1917, 47 2 - p. 232 .
- (68) CORRIU R. , COSTE C. , DABOSI G.
C.R. Acad. Sci. (sous presse).
- (69) BERGMANN M. et RADT F.
Ber. 1921 , 54 - p. 1652 .
- (70) TCHOUBAR B. Les mécanismes réactionnels en chimie organique
Dunod 1960 - p. 63 .
- (71) GOULD Mechanism and structure in organic chemistry
holt dryden 1959- p. 301 .
- (72) ROBERTS J.D. et CASERIO M.C.
Basic Principales of Organic Chemistry
W.A. Benjamin 1964 - p. 302 - 303 .
- (73) DENO N.C. , PITTMAN C.U. , WISOTSKY M.J.
J. Amer. Chem. Soc. 1964, 86 - p. 4370 - 72 .
- (74) CHARLOT G. et TREMILLON B.
Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus -
Gauthier Villars 1963 - p. 242 .
- (75) TCHOUBAR B. Les mécanismes réactionnels en chimie organique Dunod 1960 -
p. 107 .
Bull. Soc. Chim. 1964 - p. 2069 .
- (76) JEFFERY E.A. et SATCHELL D.P.N.
J. Chem. Soc. 1962 - p. 1913 - 1917 .
- (77) COLLMANN A.
Ann. Chem. 1868 T 148 - p. 109 .
- (78) BACKER H.J. Proc. Acad. Sci. Amsterdam 1922, 25 - p. 359 - 363 .

- (79) BACKER H.J. Proc. Acad. Sci. Amsterdam 1923 , 26 - p. 83 - 87 .
- (80) VIEILLEFOSSE
Thèse Paris 1939 .
- (81) SMITH et ELLIOT
J. Amer. Chem. Soc. 1953 , 75 - p. 3566 - 3571 .
- (82) ITO et BERNSTEIN
Canad. J. Chem. 1956 , 34 - p. 170 .
- (83) BURTON H. et PRAILL P.F.G.
J. Chem. Soc. 1955 , - p. 729 - 731 .
- (84) BARONI A. ATTI Accad. nazion Lincei, R.C.Cl. Sci. fis. mat. 1933,
17 - p. 1081 - 1086 .
- (85) BARONI A. Gazz. Chim. Ital. 1933 , 63 - p. 23 - 37 .
- (86) GERHARDT Ann. Chim. et Phys. 3^a série 37 308 - p. 1853 .
- (87) CHIOZZA C.R. Acad. Sci. 35 - p. 565 - 577 .
36 - p. 630 - 632 .
36 - p. 1050 - 1054 .
- (88) BOUSSET Bull. Soc. Chim. 13 - p. 330 - 334 .
- (89) BEHAL C.R. Acad. Sci. 128 - p. 1460 - 1461
199 - p. 681 - 684 .
- (90) BEHAL Bull. Soc. Chim. 13 - p. 330 .
- (91) ANTHOINE J. Pharm. Chim. (5) 8, - p. 417 - 420 .
- (92) HURD C.D. et DULL M.F.
J. Amer. Chem. Soc. 1932 , 54 - p. 3421 - 3431 .
- (93) JONATAN et WILLIAMS W.
J. Amer. Chem. Soc. 1941 - p. 2510 - 2511 .
- (94) GLEASON A.H.
U.S. 2 178 752 Nov. 7
- (95) GROVES G. de W.
U.S. 2 135 709 Nov. 8
- (96) MARTIN REUTER
Ger. 849 , 405 Sept. 15-1952 .
- (97) Harp. W.R. , Jr et R.S. RASMUSSEN
J. Chem. Phys. Vol 15 1947 - p. 778 - 783 .
- (98) PAUL M.A. J. Amer. Chem. Soc. 1958 , 80 - p. 5329 - 5333 .

- (99) BORDWELL F.G. et GARBISCH Jr.
J. Amer. Chem. Soc. 1960, 82 - p. 3588 - 3598 .
- (100) BORDWELL F.G. et GARBISCH Jr.
J. Org. Chem. 1962, 27 - p. 2322 - 2325 .
- (101) BORDWELL F.G. et GARBISCH Jr.
J. Org. Chem. 1962, 27 - p. 3049 - 3055 .
- (102) CALVAY Me, LIEN
J. Amer. Chem. Soc. 1951 , 73 - p. 2013 .
- (103) BROWN et BRADY
J. Amer. Chem. Soc. 1952 - p. 3571 .
- (104) BROWN H.C. et WALLACE
J. Amer. Chem. Soc. 1953 p. 6265 et 6268 .
- (105) ELEY et KING .
J. Chem. Soc. 1952 - p. 2518 .
1952 - p. 4974 .
- (106) ELEY, TAYLOR et WALLOVORK .
J. Chem. Soc. 1961 , p. 3867 .
- (107) MELANDER LARS .
Isotope Effects on reactions rates
Ronald Press Company - 1960 - p. 107 .
- (108) BOURNE E.J. , RANGLES J. E. B. , STACEY, TATLOW et TEDDER .
J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76 - p. 3206 - 3208 .
- (109) HENNE A.L. et TEDDER J.M.
J. Chem. Soc. 1953 - p. 3628 - 3630 .
- (110) RANGLES J.E.B. , TATLOW J.C. , TEDDER J.M.
J. Chem. Soc. 1954 - p. 436 - 441 .
- (111) GUGGENHEIM E.A.
Phyl. mag. 1926, 2 - p. 538 .
- (112) SCHMITT A.
Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air.
n° NT 52 SDIT - L'exploitation des données empiriques PARIS 1955.
- (113) INGOLD C.K.
Structure and mechanism in organic chemistry Cornell University Press
1953 - p. 275 .
- (114) CASADEVALL A. , COMMEYRAS A. et GUENZET J.
Bull. Soc. Chim. 1965 p. 1270 .
- (115) ORGANIC SOLVENTS
Vol. VII - p. 395 - Interscience Publishers inc. NEW-YORK .
- (116) WILLIAMS J.W. et HURD C.
J. Org. Chem. 1940, 5 - p. 122 - 125 .

- (117) WOOSTER H.A. , LUSHBAUGH C. C. , REDEMAN C.E.
J. Amer. Chem. Soc. 1946 , 68 - p. 2743 .
- (118) DEMING W.E.
Statistical adjustment of data .
Joh, Wiley and Sons, inc. NEW-YORK
4ème édition 1948 .

DEUXIEME THESE

LA CHIMIE DES METAUX DE TRANSITION DANS L'INTERPRETATION DU MECANISME D'ACTION DES COENZIMES B₁₂

VU et approuvé

MONTPELLIER, le 26 Octobre 1965

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences,*

VU et permis d'imprimer

MONTPELLIER, le 29 Octobre 1965

*Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,*

B. CHARLES

G. RICHARD

